

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Excitación vibracional de moléculas adsorbidas por fotoelectrones de
muy baja energía**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Jesús Tornero López

Director

Ángel González Ureña

Madrid, 2016

Departamento de Física de Materiales
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid

Excitación vibracional de moléculas adsorbidas por fotoelectrones de muy baja energía

Tesis Doctoral

Jesús Tornero López

Instituto Pluridisciplinar
Unidad de Láseres y Haces Moleculares
Universidad Complutense de Madrid

Director: Ángel González Ureña

Octubre 2015

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer al Prof. Dr. González Ureña, Director de esta Tesis Doctoral y Director de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar-UCM su apoyo bajo cualquier circunstancia. Me abrió las puertas de uno de los mejores laboratorios de espectroscopía de España y me mostró cuales son los criterios de calidad científica. Lo mucho o poco que haya podido aprender, es responsabilidad mía ya que siempre se ofreció para que mejorase día a día.

En segundo lugar me gustaría agradecer el Prof. Dr. Helmut Telle (Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar-UCM) todo el esfuerzo e interés depositado en mí. De él he aprendido además de las técnicas relacionadas con la espectroscopía láser a trabajar de forma sistemática. Me gustaría agradecer al Dr. García Gómez-Tejedor (IFF-CSIC), todo el esfuerzo invertido en el diseño, construcción y puesta en marcha del sistema experimental. También deseo expresar mi agradecimiento por su dedicación en enseñarme espectroscopía de electrones.

Durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, realicé una estancia en el laboratorio de Física Experimental EP-1 (Würzburg Universität) para aprender técnicas relacionadas con la espectroscopía láser de femtosegundos. Quisiera recordar y agradecer al Prof. Dr. Gustav Gerber su ayuda e interés durante la estancia y al Dr. Evangelos Papastathopoulos el que me instruyese en la óptica no-lineal de femtosegundos y de espectrometría en el espectrómetro tipo *Magnetic Bottle*.

Parte del tiempo de la Tesis Doctoral se ha empleado en desarrollar circuitos electrónicos, diseño de componentes de vacío, optomecánica, etc. por CAD y programación. Deseo agradecer al Dr. Stefan Skowronek (Unidad de Láseres y Haces Moleculares del Instituto Pluridisciplinar-UCM) su supervisión y ayuda. También deseo agradecer el apoyo del Taller Mecánico y Electrónico del Instituto Pluridisciplinar.

El sistema de vacío, de criogenia y espectrómetros y monocromador de electrones se mecanizaron en los Talleres Generales del CIEMAT, Taller de Fusión del CIEMAT, Talleres Generales de la Uni-

versidad Complutense de Madrid y Servicios Generales de Apoyo a la Investigación Experimental (SEGAINVEX) de la Universidad Autónoma de Madrid. Deseo agradecer el apoyo y buen hacer de mecánicos, soldadores y en general del personal de los talleres. En concreto deseo agradecer la ayuda de Andrés Buendía (Universidad Autónoma de Madrid) en el diseño del sistema de criogenia.

Parte de la puesta en marcha del sistema experimental de espectroscopía láser por dos fotones en el visible contó con la ayuda del Dr. Robert Wallauer (Frankfurt Universität y Technion Israel Institute of Technology). El Dr. Wallauer realizó su *Diplomarbeit* (trabajo fin de carrera) en nuestro grupo diseñando y calibrando el espectrómetro por tiempo de vuelo para electrones. Quiero agradecer especialmente a Robert toda su ayuda.

Quisiera aquí recordar a los miembros de la Unidad de Láseres y Haces Moleculares con los que he compartido el tiempo de desarrollo de la Tesis: Jorge Cáceres, Miguel de Castro, Asunción García, Khaled Gasmi, Taieb Gasmi, Alicia González, Cristina González, Jorge Jiménez, Carlos Montero, Montserrat Morato, José María Orea, Vitaly Rudnev y Arantxa Vera.

Quisiera agradecer al Dr. Salvador Jiménez Burillo (Universidad Politécnica de Madrid) por su ayuda en la mejora del texto final de la Tesis Doctoral en L^AT_EX.

Quiero agradecer la beca predoctoral (FPU AP2001-4158) concedida por el Ministerio de Educación y Ciencia (actualmente Ministerio de Economía y Competitividad) para la realización de la Tesis, así como la financiación económica recibida de los Proyectos CSD2009-00038 y CTQ2007-61749.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PRINCIPIOS FÍSICOS	25
2.1. Excitación vibracional de moléculas por colisión de electrones	25
2.2. Excitación vibracional de moléculas adsorbidas	28
2.3. Estados de superficie y transiciones intrabanda	30
3. SISTEMA EXPERIMENTAL	33
3.1. Introducción al sistema experimental	33
3.2. Sistema experimental láser infrarrojo	33
3.3. Sistema experimental láser visible	37
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	55
4.1. Catálisis láser de ACN sobre Cu y Ba policristalinos	55
4.2. Medida de la función trabajo de los substratos	68
4.2.1. Medida de función trabajo de Cu(100), ACN/Cu(100)	
4.2.2. Medida de la función trabajo de Au(111)	
4.3. Emisión por dos fotones de Cu(100)	72
4.4. Emisión por dos fotones de Au(111)	84
4.5. Excitación vibracional de ACN adsorbido en Cu(100).	86
4.6. Excitación vibracional de H ₂ O y D ₂ O en Au(111).	90

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS: CATÁLISIS LÁSER, MEDIDAS ϕ Y TRANSICIONES INTRABANDA	101
5.1. Captura electrónica disociativa de acrilonitrilo (ACN) sobre Cu policristalino. Catálisis láser.	101
5.2. Medida de la función trabajo de Cu(100), ACN/Cu(100), Au(111), H ₂ O/Au(111) y D ₂ O/Au(111).	113
5.3. Emisión de electrones por dos fotones de Cu(100) . . .	120
5.3.1. Transiciones intrabanda entre estados de volumen de Cu(100) generadas mediante fotoemisión umbral por dos fotones	
5.3.2. Modelo teórico para las transiciones intrabanda entre estados de volumen de Cu(100)	
6. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS: EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN, H ₂ O Y D ₂ O	135
6.1. Excitación vibracional de ACN en Cu(100)	135
6.2. Caracterización de la excitación vibracional de ACN adsorbido en Cu(100) mediante un modelo dinámico	144
6.3. Caracterización de la excitación de H ₂ O y D ₂ O adsorbido en Au(111)	154
7. CONCLUSIONES.	165
7.1. Captura electrónica disociativa de acrilonitrilo (ACN) sobre Cu policristalino. Catálisis láser.	165
7.2. Medida función trabajo de Cu(100) y Au(111)	166
7.3. Transiciones intrabanda en Cu(100)	166
7.4. Excitación vibracional de ACN adsorbido en Cu(100). .	167
7.5. Excitación vibracional de H ₂ O y D ₂ O en Au(111). . .	168
BIBLIOGRAFÍA	171

ÍNDICE DE TABLAS

4.1. Longitudes de onda de excitación láser y energía cinética electrónica máxima asociada en los espectros de 2PPE para Cu(100).	87
5.1. Modos vibracionales de ACN en fase gaseosa	102
5.2. Parámetros estructurales del ACN gaseoso y adsorbido sobre clúster de Cu	108
5.3. Valores de función de trabajo para Au(111) medidas por distintas técnicas experimentales	120
5.4. Valores de X_4' , X_5 y ϕ para Cu(100).	123
6.1. Energías de excitación vibracional obtenidas en fase gaseosa, cálculos DFT y resultados experimentales de 2PPE	139
6.2. Energías de excitación vibracional obtenidas en fase gaseosa, DFT y parámetros ajustados por el modelo dinámico	151
6.3. Energías de excitación vibracional en fase gaseosa para NH_3 , clúster B3LYP sobre Ni(111), resultados STM y parámetros ajustados por el modelo dinámico	154
6.4. Valores de $\text{SR}(n=0)$ y el primer estado imagen $\text{IS}(n=1)$ para Au(111).	156
6.5. Umbrales de excitación vibracional ν_1 , ν_2 y ν_3 para distintos sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$	158

6.6. Desplazamientos de los umbrales de excitación vibracional Δv_1 , Δv_2 y Δv_3 al calentar la muestra desde $T \approx 100\text{K}$ hasta $T \geq 135\text{K}$	160
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Diagrama de Lennard-Jones. Mecanismos de reacción del CO con O atómico sobre una superficie de Ru(0001)	4
1.2. Excitación vibracional resonante según un esquema de dinámica de paquetes de onda. Sección eficaz de la excitación vibracional resonante para transiciones $0 \rightarrow 1$ para e-N ₂	6
1.3. Estructura de la cadena de ADN. Roturas de ADN frente a energía del electrón incidente	8
1.4. Representación esquemática del proceso de fotoemisión en sólidos: fotoemisión directa, inversa y por dos fotones	9
1.5. Escala temporal de los procesos de dispersión electrón-electrón. Dinámica de electrones en estados Rydberg, vibración molecular y los procesos de fotodisociación	11
1.6. Esquema del proceso de fotoemisión por dos fotones en Cu. Escala temporal de los fenómenos de vibración, rotación y disociación molecular	13
1.7. 10 publicaciones relevantes de fotoemisión-láser en función del año de publicación. Señal 2PPE en función del retraso entre dos pulsos láser sobre Cu(100).	15
1.8. Señal de iones SF ₆ ⁺ en función de la longitud de onda del láser. Espectro de electrones e iones SF ₆ ⁺ en función del tiempo.	19

1.9. Duración pulso láser de femtosegundos en comparación con un pulso de nanosegundos, con sus distribuciones espectrales. Intervalos de las escalas temporales en sólidos	21
2.1. Curvas de potencial para un modo vibracional.	27
2.2. (a) Molécula adsorbida en superficie con momento dipolar dinámico. (b) Espectros de excitación vibracional fundamental $0 \rightarrow 1$ de N_2 en fase gaseosa y adsorbido en un sustrato de Ag	29
2.3. (a) Funciones de onda de estados imagen en función de la distancia a la superficie. (b) Parábola de dispersión de electrones	31
3.1. Sistema experimental para el estudio de DEA en adsorbatos inducida por láser en mIR. Calibración de las líneas de emisión del láser TEA-CO ₂	34
3.2. Caracterización espacial y temporal del pulso láser mIR . . .	35
3.3. Esquema del montaje experimental para fotoemisión por luz visible	39
3.4. Vista del sistema de grúa para la manipulación de la tapa superior de la campana de UHV. Sistema de vacío	41
3.5. Vista general de la campana de UHV	44
3.6. Vista general del experimento de 2PPE desde el lado de la campana de UHV	45
3.7. Vista general del experimento de 2PPE desde el lado del sistema láser	47
3.8. Plato-contraplato. Conjunto de caja de Faraday para medida absoluta de electrones	48
3.9. Analizador de electrones y comportamiento del factor geométrico frente a la energía cinética.	49
3.10. Vista general del portamuestras Vacumm Generators-SH1 modificado	51

3.11. Esquema del sistema de enfriamiento de la muestra. Rampas de calentamiento/enfriamiento de la muestra de Au(111) mediante control tipo PID y control tipo PWM.	52
3.12. Portamuestras modificado. Intercambiador.	53
4.1. Cálculo de la evolución temporal de la temperatura superficial	57
4.2. Medidas de señal de electrones generada mediante pulsos láser de mIR en Cu policristalino frente al voltaje extractor . . .	58
4.3. Señal de electrones en función del tiempo.	60
4.4. Comportamiento de la señal electrónica frente a la fluencia para pulsos láser mIR y polarización s	61
4.5. Espectro de energía cinética para electrones termoemitidos mediante pulsos de mIR y polarización s. Analizador-selector de energía de electrones	62
4.6. Señal de tiempo de vuelo de iones negativos para ACN/Cu. . .	63
4.7. Espectros de TOF para los sistemas: ACN, SF ₆ y CH ₃ I sobre Ba policristalino	64
4.8. Señales integradas de CN ⁻ y de electrones frente a la longitud de onda del láser	67
4.9. Señales integradas de CN ⁻ y electrones para las líneas del láser 10P(20) y 10P(32)	68
4.10. Valores de función trabajo para Cu(100) obtenidos de la anchura de las distribuciones de fotoelectrones.	70
4.11. Señal integrada de las distribuciones electrónicas para cada longitud de onda del láser	70
4.12. Distribuciones electrónicas integradas en función de la λ del láser para Au(111) para y distintos tiempos de exposición t_{exp} a H ₂ O	72
4.13. Señal electrónica en función del tiempo para Cu(100), $\lambda=510$ nm y polarización p	73
4.14. Señal electrónica en función del tiempo para Cu(100), $\lambda=450$ nm y polarización p	74
4.15. Señal electrónica en función de la energía cinética para Cu(100), $\lambda=510$ nm y polarización p	75

4.16. Espectro 2PPE para $\lambda_{laser}=450$ nm	76
4.17. Distribución 2PPE generados con $\lambda=450$ nm y polarización p : muestra a tierra, polarizándola a -2V, y -5V	78
4.18. Distribuciones de fotoelectrones en función de λ (láser) 430→475 nm	79
4.19. Distribución de fotoelectrones en función de T(muestra)	80
4.20. Señales integradas de IB y S_2 en función de la T de la muestra de Cu(100) para tres longitudes de onda del láser: $\lambda=435$ nm, $\lambda=445$ nm y $\lambda=465$ nm	81
4.21. Espectro 2PPE para $\lambda_{laser}=488$ nm y polarizaciones p y s	82
4.22. Valores integrales normalizados en función del ángulo de polarización del haz láser: señal IB, banda sp y S_1	83
4.23. Distribución 2PPE de Au(111) para $\lambda=420$ nm y polarización p	84
4.24. Distribución 2PPE de Au(111) para $\lambda_1=266$ nm y $\lambda_2=532$ nm	85
4.25. Espectros de tiempo de vuelo (TOF) de Cu(100) para $\lambda=510$ nm con/sin exposición a 0,5L de ACN	88
4.26. Espectros de tiempo de vuelo (TOF) de Cu(100) para $\lambda=490$ nm con/sin exposición a 0,5L de ACN	89
4.27. Probabilidades de excitación de los enlaces C=C, C≡N y C-H del ACN para $\approx 0,5L$ sobre Cu(100).	91
4.28. Probabilidades de excitación de ν_1 , ν_2 y ν_3 para H ₂ O/Au(111) a $T_{muestra}=104K$	92
4.29. Probabilidades de excitación de ν_1 , ν_2 y ν_3 para H ₂ O/Au(111) a $T_{muestra}=155K$	93
4.30. Probabilidades de excitación de ν_1 , ν_2 y ν_3 para D ₂ O/Au(111) a $T_{muestra}=102K$	94
4.31. Probabilidades de excitación de ν_1 , ν_2 y ν_3 para D ₂ O/Au(111) a $T_{muestra}=153K$	95

4.32. Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para la tensión simétrica de H ₂ O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 104→155 K.	96
4.33. Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para el modo de flexión de H ₂ O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 104→155 K.	97
4.34. Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para la tensión simétrica de D ₂ O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 102→153 K.	98
4.35. Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para la flexión de D ₂ O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 102→153 K	99
5.1. Representación de la molécula de ACN en fase gaseosa e identificación de sus modos de vibración	103
5.2. Espectro de infrarrojo de ACN en fase líquida	104
5.3. Producción de iones negativos para procesos de captura electrónica disociativa del acrilonitrilo	106
5.4. Geometría de adsorción de ACN sobre Cu.	108
5.5. Niveles LUMO y HOMO de ACN en estado gaseoso y quimisorbido.	110
5.6. Cociente CN ⁻ /e en función de la longitud de onda del láser para el caso de ACN quimisorbido en Cu	111
5.7. Medidas experimentales de la función trabajo (ϕ) para Ag. Imagen de PEEM de un melanosoma de origen bovino	114
5.8. Función $f(E, \lambda)$ para $\lambda=510$ nm	115
5.9. Señal integrada de las distribuciones 2PPE de Cu(100) en función de la longitud de onda del láser	117
5.10. Señal integrada de las distribuciones 2PPE de Au(111) en función de la longitud de onda del láser	118

5.11. Señal integrada de las distribuciones 2PPE de Au(111) en función de la longitud de onda del láser y tiempos de exposición superior a $t=120$ s	119
5.12. Bandas de energía electrónica del Cu para las direcciones en el espacio de momento. Densidad de estados ocupados para un clúster de 20 átomos de Cu	122
5.13. Bandas de energía en la dirección ΓX para el Cu. Espectro de IPES para Cu(100)	124
5.14. Transiciones directas e indirectas mediadas por fonón	125
5.15. Estructura de bandas para el Cu(100). Transiciones intrabanda y transiciones mediadas por un estado virtual	126
5.16. (a) Esquema en el que se muestra la geometría de trabajo. (b) Esquema en el que se muestran de forma esquemática las sucesivas transiciones previas a la fotoemisión, representándose el electrón por un punto sólido y su hueco por un círculo.	131
5.17. Señales integradas de IB y S_2 en función de T para la muestra de Cu(100) y tres longitudes de onda del láser: $\lambda=435$ nm, $\lambda=445$ nm y $\lambda=465$ nm	133
6.1. Representación esquemática de la excitación vibracional de los modos C-H, $C\equiv N$ y C=C del ACN	140
6.2. Geometrías propuestas para la adsorción de ACN sobre superficies de Cu.	142
6.3. Representación esquemática del modelo de colisión electrón-adsorbato	146
6.4. Sección eficaz de excitación de una molécula para tres valores $s=0$, $s=1/2$ y $s=2$ en función de la energía reducida de colisión del electrón	149
6.5. Ajuste del modelo dinámico para la excitación del enlace C=C y $C\equiv N$ del ACN	152
6.6. Ajuste mediante el modelo dinámico de resultados experimentales de excitación vibracional de NH_3 y ND_3 obtenidos mediante STM de baja temperatura	153

6.7. Bandas electrónicas <i>sp</i> y <i>d</i> para el Au(111) en la dirección de alta simetría $L\Gamma$ y posibles transiciones 2PPE para $\lambda=266+532$ nm	155
6.8. Bandas electrónicas <i>sp</i> y <i>d</i> para el Au(111) en la dirección de alta simetría $L\Gamma$ y posibles transiciones 2PPE para $\lambda=420+420$ nm	157
6.9. Derivada de los valores experimentales de umbral de excitación vibracional frente a la temperatura de la muestra para $H_2O/Au(111)$	161
6.10. Derivada de los valores experimentales de umbral de excitación vibracional frente a la temperatura de la muestra para $D_2O/Au(111)$	162

LISTA DE ACRÓNIMOS

ACN	Acrylonitrile
APW	Augmented Plane Wave
ARPES	Angle Resolved Photoemission Spectroscopy
ASW	Amorphous Solid Water
COLTRIMS	COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy
CPA	Chirp Pulse Amplification
DEA	Dissociative Electron Attachment
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
EMS	Electron Momentum Spectroscopy
FFT	Fast Fourier Transform
FP-LMTO	Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital
FTIR	Fast Fourier Infrared
FWHM	Full Width at Half Maximum
HDG	High Density Glassy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-EELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
IPES	Inverse Photoemission Spectroscopy
IS	Image State
LDA	Low Density Amorphous
LIDAR	Light Detection and Ranging
LIF	Laser Induced Fluorescence
LSD	Local Spin Density
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCP	Microchannel Plates
mIR	Mid Infrared
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
ML	Mono Layer
NIST	National Institute of Standards and Technology
OFHC	Oxygen Free High Conductivity
OPO	Optical Parametric Oscillator
PDD	Photon Drag Detector
PEEM	Photoemission Electron Microscopy
PES	Photoemission Spectroscopy
PID	Proportional Integral Derivative

PWM	Pulsed Width Modulation
RAIRS	Reflection Absorption Infrared Spectroscopy
SBZ	Surface Brillouin Zone
SR	Surface Resonance
SS	Shockley State
STM	Scanning Tunneling Microscope
TEM	Transverse Electromagnetic Mode
Th-2PPES	Threshold 2-Photon Photoemission Spectroscopy
TOFMS	Time of Flight Mass Spectroscopy
UHV	Ultra High Vacuum
ULHM	Unidad de Láseres y Haces Moleculares
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

RESUMEN|ABSTRACT

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se demuestra, en primer lugar, la existencia de efectos catalíticos inducidos por láser en procesos de captura electrónica disociativa para las moléculas SF_6 , acrilonitrilo o 2-propenenitrilo (ACN) y CH_3I adsorbidas en Ba y ACN adsorbida en Cu policristalino, detectándose como productos SF_5^- y SF_6^- para SF_6/Ba , CN^- para ACN/Ba y ACN/Cu y I^- para $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ba}$. Para el sistema ACN/Cu, la medida del cociente CN^-/e^- en función de la longitud de onda del láser, demostró la selectividad vibracional del proceso al replicar el espectro de IR del ACN en fase gaseosa desplazado $20,17 \text{ cm}^{-1}$ hacia el rojo. Estos experimentos se realizaron en un sistema experimental expresamente orientado a la espectroscopía en el infrarrojo.

En un segundo sistema experimental especialmente diseñado para la detección y el análisis de electrones de baja energía generados en metal mediante luz láser visible, se estudiaron por primera vez las transiciones intrabanda entre estados sp de cobre generadas mediante 2PPE en Cu(100). Como resultado se consiguió identificar y medir la posición en energía del estado de volumen X'_4 con alta precisión $E_{X'_4}=2,08\pm0,04 \text{ eV}$. En este sentido se desarrolló un modelo teórico para estudiar las transiciones intrabanda cerca del estado de alta simetría X . Los ajustes del modelo ofrecieron un valor de energía por fonón de $\approx 5 \text{ meV}$.

Se caracterizó con precisión la función trabajo ϕ de dos sustratos: Cu(100) y Au(111) obteniendo valores $\phi=4.59\pm0.01$ eV y $\phi=5.27\pm0.05$ eV respectivamente. La medida de ϕ se realizó mediante Th-2PPE, en donde la fotoemisión umbral por dos fotones de luz visible, evita las posibles interferencias con impurezas y adsorbatos residuales al trabajar con luz ultravioleta, y reduce la presencia de electrones secundarios que empeoran la precisión de los resultados. Este nuevo método para medir ϕ ofrece una medida directa sin la necesidad de las extrapolaciones o medidas indirectas de métodos tradicionales de menor resolución. Para el sistema H₂O/Au(111), se caracterizó el valor de ϕ en los intervalos de submonocapa y multicapa. El valor de ϕ para ≈ 1 ML para T(muestra)=101K se evaluó en $\phi=4.86$ eV.

Finalmente, se estudió la excitación vibracional por impacto electrónico de moléculas quimisorbidas, en concreto acrilonitrilo (H₂C=CHCN) o ACN en Cu(100) y H₂O y D₂O en Au(111). En el caso del acrilonitrilo se consiguió excitar vibracionalmente los enlaces del ACN(adsorbido) C=C, C \equiv N, y C-H mediante una técnica novedosa. Técnicas tipo HREELS, emplean haces monocromáticos de electrones de energía E para excitar enlaces moleculares de energía ϵ , siendo $E \geq \epsilon$, al menos un orden de magnitud. El enfoque de la presente Tesis fue distinto, ya que se utilizó la fotoemisión umbral para excitar un determinado enlace con electrones de $E \approx \epsilon$. La aplicación de esta técnica al sistema ACN/Cu(100) permitió obtener espectros de excitación vibracional con una resolución sin precedentes para moléculas adsorbidas.

Gracias a la medida de estos espectros, se pudo argumentar como geometría de adsorción del ACN la denominada adsorción di- σ , pudiendo arrojar un nuevo argumento sólido que zanjase la cuestión sobre la geometría más probable de adsorción. El control de la longitud de onda del láser λ y por lo tanto de $h\nu$ permitió excitar selectivamente uno, dos o tres enlaces del ACN, simplemente modificando λ . De esta manera, se abre la posibilidad de trabajar con una molécula adsorbida en una superficie que sólo tiene uno (o varios) de sus enlaces vibracionalmente excitados. Dicha ventaja no puede ser ofrecida por otras

técnicas tipo HREELS o RAIRS. Por último, se propuso un modelo dinámico que permitía caracterizar los espectros de excitación vibracional con más profundidad. Dicho modelo ofrecía parámetros como por ejemplo T_{vib} , E_{umb} , etc. Se aplicó el modelo a resultados experimentales de sistemas (NH_3 , ND_3) adquiridos mediante otras técnicas (STM) distintas a 2PPE con total satisfacción, demostrando la bondad y universalidad del mismo.

Tras aplicar los procedimientos desarrollados para el ACN/Cu(100) a los sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ y $\text{D}_2\text{O}/\text{Au}(111)$, se obtuvieron espectros de excitación vibracional que arrojaban nuevos datos nunca antes publicados. Se identificaron los umbrales de excitación de los modos asociándolos posiblemente a ν_1 (tensión simétrica), ν_2 (flexión) y ν_3 (tensión asimétrica) tanto para el H_2O como para el D_2O condensados sobre Au(111). Se pudo cuantificar el desplazamiento hacia el rojo debido al efecto isotópico en ambos sistemas, así como el desplazamiento también hacia el rojo en los tres modos debido al calentamiento de la muestra.

Se midió con precisión el desplazamiento de los umbrales de excitación vibracional de ν_1 y ν_2 al aumentar la temperatura de la muestra desde $T \approx 100\text{K}$ hasta $T \approx 150\text{K}$ constatándose un desplazamiento hacia el rojo en ambos casos, siendo mucho más abrupto en el caso de ν_2 . Tal comportamiento es compatible con transiciones cristalográficas orden-desorden en superficie. La temperatura de transición amorfo-cristalino, se fijó en $\approx 137\text{K}$ para $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ y $\approx 139\text{K}$ para $\text{D}_2\text{O}/\text{Au}(111)$.

ABSTRACT

As a first task, the Thesis demonstrates the existence of clear catalytic effects in dissociative electron attachment processes induced by IR laser for SF_6 , acrylonitrile or 2-propenenitrile (named as ACN) and CH_3I adsorbed on Ba and ACN adsorbed on polycrystalline Cu. As a result SF_5^- and SF_6^- were detected as products for the SF_6/Ba system, CN^- for ACN/Ba and ACN/Cu, and I^- for the $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ba}$ system. In the

ACN/Cu case the ratio CN^-/e^- as a function of laser wavelength resemble the ACN IR gas spectrum red-shifted $20,17 \text{ cm}^{-1}$. Thus, these results demonstrate the vibrational selectivity of the dissociative electron attachment for the quimisorbed acrylonitrile.

A second experimental setup was especially designed to detect and analyzed very low energy photoelectrons from metals induced by visible laser light. For the first time, intraband transitions generated by 2-Photon Photoemission Spectroscopy between sp states of Cu(100) were detected and studied. As main result, the identification and energy value of the volume state X'_4 was measured with high precision $E_{X'_4}=2,08\pm0,04 \text{ eV}$. A theoretical model was developed to study intraband transitions near high symmetry state X , with fitting values for phonon energy $\approx 5 \text{ meV}$.

Precise measurements of work function using Threshold-Photoemission Spectroscopy (Th-PES) and visible laser light were obtained for Cu(100) y Au(111): $\phi=4.59\pm0,01 \text{ eV}$ and $\phi=5,27\pm0,05 \text{ eV}$ respectively. Secondary electron signal is greatly reduced using two visible photons in comparison with ultraviolet photons. As main advantage, visible light avoid any spurious effect with impurities and residual adsorbates, thus more precise measurements were obtained under visible light experimental conditions. This new method of work function measurement offers direct values, without the indirect measurements and extrapolations of classical methods. ϕ was characterized in submonolayer and multilayer regime for $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ system: $\phi=4,86 \text{ eV}$ for $\approx 1 \text{ ML}$ at a given sample temperature $T=101\text{K}$.

Finally, vibrational excitation by electron impact of acrylonitrile ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$) quimisorbed on Cu(100) was studied as well as the vibrational excitation of condensed H_2O and D_2O onto Au(111). For acrylonitrile, independent excitation of the $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, and $\text{C}-\text{H}$ bonds were possible using a new method. Standard techniques as HREELS (High Resolutions Electron Energy Loss Spectroscopy) use as main excitation source monochromatic electron beams with E as primary energy to excite molecular bonds with energy ε being $E \geq \varepsilon$ one order of magnitude higher at least. The goal of the Thesis was to excite

molecular bonds of energy ε with electrons with kinetic energy $E \approx \varepsilon$ from Th-PES processes. As an application high resolution vibrational excitation spectra were obtained for ACN/Cu(100) system.

Solid arguments were discussed forward the so called di- σ adsorption geometry for acrylonitrile on copper. Laser wavelength control allows us to selectively excite one selected (or more) molecular bond, opening new paths to work with molecules on surface with one bond excited that other techniques as HREELS or RAIRS can not offer. As conclusion, a theoretical dynamical model was proposed to characterized different parameters of the vibrational excitation spectra as T_{vib} , E_{th} , etc. The same model was applied to other molecules (NH_3 , ND_3) and excitation techniques as STM with good accuracy as a proof of its universality.

Experimental procedures developed for ACN/Cu(100) were applied to $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ and $\text{D}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ systems obtaining new vibrational spectra with data never published before. Threshold energies for the vibrational excitation could be identified for ν_1 (symmetric strength), ν_2 (bending) and ν_3 (asymmetric strength) modes for solid H_2O and D_2O condensed on Au(111). Under sample heating a red shifts for the vibrational modes could be quantified. A second red shift could be measured as a result of the isotopic effect $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$.

A carefully measurement for red shifts of the ν_1 , ν_2 and ν_3 thresholds for the modes was performed in the $T \approx 100\text{K} \rightarrow 150\text{K}$ interval. An order-disorder crystallographic phase transition was characterized with $T_c \approx 137\text{K}$ for $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ and $T_c \approx 139\text{K}$ for $\text{D}_2\text{O}/\text{Au}(111)$.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El objetivo de la presente Tesis es doble. Por un lado se centra en el estudio de los procesos catalíticos de transferencia de carga entre una superficie metálica y una molécula adsorbida. En general, la colisión electrón-molécula puede abrir diferentes escenarios: colisión elástica, excitación vibracional o electrónica de la molécula, ionización o por ejemplo captura electrónica disociativa (o DEA de *Dissociative Electron Attachment*)^{1, 2}. Mientras que los procesos DEA en fase gaseosa se conocen suficientemente bien, éstos mismos sobre moléculas en fase condensada son relativamente desconocidos ya que adsorción molecular modifica radicalmente el escenario de estos procesos³. Por lo tanto, se consideró necesario centrar como primer objetivo de la Tesis el estudio de las reacciones de DEA en fase condensada.

Parte de estos procesos llevan a la disociación de la molécula con la posible creación de iones (y electrones) como productos. En otros casos, el proceso concluye con la excitación vibracional de la molécula permaneciendo ésta en su estado neutro inicial. La transferencia de carga se logra iniciar mediante haces de electrones generados en superficies policristalinas (Ba y Cu) mediante termoemisión generada por un haz láser de IR. El segundo objetivo de la Tesis, consistió en el estudio de la excitación vibracional de moléculas adsorbidas en monocristales (Cu(100) y Au(111)) tras la interacción con electrones de muy baja energía fotoemitidos mediante absorción en el metal de dos fotones de longitud de onda visible. La caracterización de la fo-

toemisión bifotónica en Cu(100) permitió medir con alta resolución estados electrónicos de volumen no ocupados del metal (Cu(100)) en donde se adsorbía.

El rendimiento de la transferencia de carga substrato-adsorbato, puede incrementarse incluso órdenes de magnitud mediante la excitación vibracional del adsorbato. Sintonizando la longitud de onda del láser de IR se busca no sólo la termoemisión electrónica, sino, también la excitación vibracional del adsorbato. En este sentido, el proceso se corresponde con una catálisis heterogénea.

Catálisis heterogénea

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. Por ejemplo los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis) mientras que óxidos como NiO y ZnO son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Existen dos tipos de adsorción sobre una superficie sólida: la quimisorción, que se caracteriza por (i) la especificidad en los sitios superficiales en donde se adsorben ciertas moléculas, (ii) la interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del substrato (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico, (iii) una cantidad elevada de energías y (iv) la existencia de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Se dice por tanto que es un proceso activado no espontáneo. Como ejemplo, se puede citar al sistema compuesto por acrilonitrilo (ACN) adsorbido en Cu(100) estudiado en la presente Tesis.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe reordenación electrónica en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha denominado adsorción física o fisisorción. En este caso, se puede citar al sistema compuesto por H_2O adsorbido en $\text{Au}(111)$, también objeto de estudio en la presente Tesis.

Un ejemplo clásico en el que intervienen quimi y fisisorción es la adsorción de hidrógeno molecular sobre Ni. Como se muestra en los diagramas de Lennard-Jones de la Figura 1.1 (a), según el H_2 se acerca a la superficie de Ni (curva B), se alcanza un punto de estabilidad E_p en donde la molécula está fisisorbida. Se necesita sólo un pequeño aporte de energía E_q para que se pueda llegar a la curva A que representa al H atómico y alcanzar el punto E_c en donde el hidrógeno está quimisorbido en forma atómica sobre el Ni. De este esquema se deduce que la fisisorción permite una quimisorción disociativa suministrando una energía menor que la necesaria para disociar la molécula en fase gaseosa E_d .

Como muestra del interés de los procesos catalíticos a nivel industrial, basta quizás con mencionar el descubrimiento por Fritz Haber⁴ (y su aplicación industrial llevada a cabo por Carl Bosch) de la catálisis de la síntesis del amoníaco, que culminó con la síntesis de numerosos suministros de fertilizantes nitrogenados y revolucionó la industria de los explosivos. Gracias al uso de un catalizador (en principio osmio y más adelante hierro y óxidos de aluminio, calcio y potasio) se pudo pasar de la obtención de diminutas cantidades de amoníaco hacia 1909, a la producción en 1914 de más de 40 toneladas diarias. Parte de la Químico-Física de superficies del siglo XX se centró en la comprensión de éste y otros procesos catalíticos a nivel atómico. Por ejemplo, en el caso del NH_3 podemos mencionar los trabajos de G. Ertl^{5, 6} para la compresión a nivel estructural y dinámico de los procesos catalíticos que intervienen en la síntesis del NH_3 .

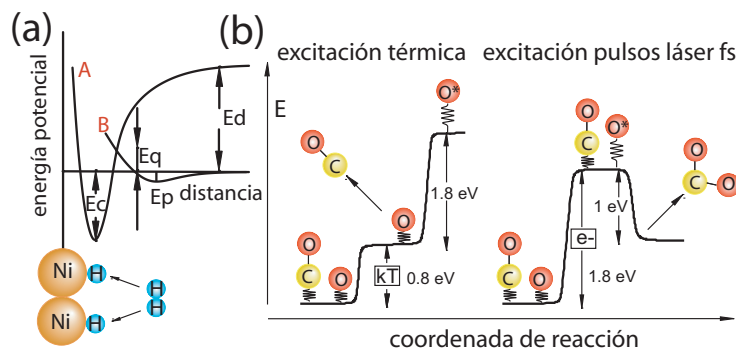


FIGURA 1.1: (a) Diagrama de Lennard-Jones en donde se muestran los dos posibles estados de adsorción de la molécula de H₂ sobre Ni: E_p representa el punto de fisorción mientras que E_c representa el de quimisorción. (b) El esquema adaptado de Bonn et al.⁷ muestra los dos posibles mecanismos de reacción del CO con O atómico sobre una superficie de Ru(0001): la excitación térmica que concluye con la desorción de CO y la excitación mediante interacción con electrones generados por pulsos ultrarrápidos, que concluye con la desorción de CO₂.

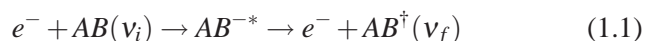
Como en muchas de las áreas de la Ciencia actual, la aportación del láser extendió la disciplina, de forma que hoy en día se refiere a la parte de la catálisis en la que interviene luz láser como Química gas-superficie inducida por láser. Gracias al uso de la luz láser se pudo generar por primera vez sobre una superficie nuevas reacciones químicas como la oxidación de CO sobre Ru(0001)⁷. Como puede observarse en la Figura 1.1(b), incrementar la temperatura del sustrato (mecanismo mediado por fonón) provoca la desorción del CO adsorbido, mientras que el impacto de electrones generados por pulsos láser provocan la oxidación del CO a CO₂ y su desorción posterior.

Excitación vibracional resonante

Muchos procesos catalíticos sobre una superficie son provocados por el impacto sobre la molécula adsorbida de electrones generados en la superficie o incidentes desde el vacío. Durante los procesos de colisión electrón-molécula en fase gaseosa, la diferencia entre las masas del núcleo y del electrón (cuatro órdenes de magnitud) provoca que la

transferencia de energía entre ambos (es decir la excitación vibracional de la molécula) sea un proceso poco probable.

Sin embargo, en el caso en el que el electrón es capturado en algún orbital enlazante de la molécula para formar un ion negativo, se consigue incrementar el tiempo de colisión facilitando la transferencia de energía electrón-núcleo. Este proceso, descubierto en los años 70, fue denominado excitación vibracional resonante y su comportamiento es bien conocido para moléculas en fase gaseosa²:



en donde la molécula AB que inicialmente se encuentra en un estado vibracional v_i , por colisión electrónica, acaba en un estado vibracional v_f a través de un estado iónico intermedio de vida media τ . Estos procesos se caracterizan por grandes secciones eficaces de excitación, intervalos de energías cinéticas de los electrones incidentes bien caracterizados y distribuciones angulares (para los electrones dispersados) producto de la simetría del ion negativo. Los esfuerzos para explicar las características del fenómeno concluyeron en el llamado modelo boomerang desarrollado para la fase gaseosa por Herzberg^{8,9} bajo un modelo de transiciones tipo Frank-Condon.

A principios de los años 80 Gadzuk desarrolló una descripción alternativa¹⁰ utilizando un esquema de dinámica semiclásica de paquetes de ondas que ofrecía un ahorro en el cálculo por lo que se extendió su uso a fenómenos tan dispares como desorción de moléculas en superficie o espectroscopías tipo EELS. Para los casos en los que la vida media de la resonancia fuese corta, ambos esquemas ofrecen resultados muy similares^{11,12}. Un buen ejemplo es la resonancia $^2\Pi_g$ para el N_2 ¹³.

Este proceso también ha sido observado con moléculas en fase adsorbida¹⁴ aunque, dada su complejidad, se desconocen muchos de sus aspectos. En general se encuentra que para moléculas adsorbidas en superficie, las resonancias aparecen en la excitación vibracional por colisión de electrones de baja o muy baja energía (menos de 5 eV). Para moléculas fisisorbidas, la influencia de la superficie sobre

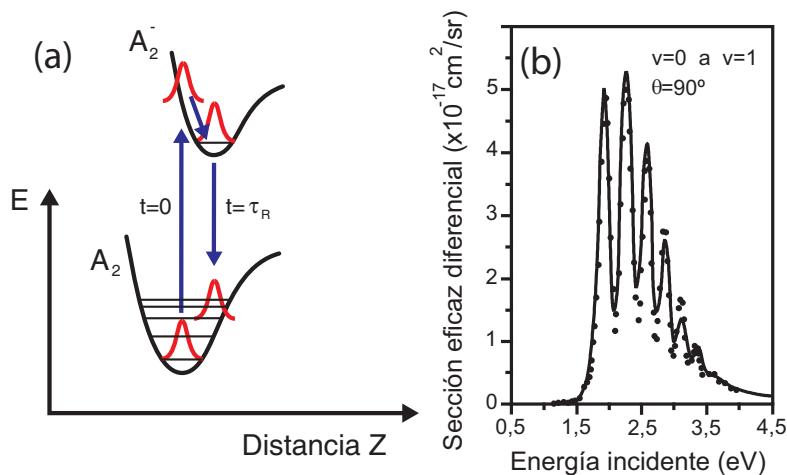


FIGURA 1.2: (a) Representación del mecanismo de excitación vibracional resonante según el esquema semiclásico de dinámica de paquetes de onda (adaptado de¹²) La molécula neutra (y en su estado vibracional fundamental $v=0$) salta a un estado electrónico de mayor energía (ion negativo) con una vida media de τ_R . Para $t=\tau_R$, el electrón es eyectado volviendo la molécula a su estado neutro, pero esta vez excitada vibracionalmente. (b) Sección eficaz de la excitación vibracional resonante para transiciones $0 \rightarrow 1$ para $e\text{-N}_2$. La línea continua representa el cálculo usando el modelo boomerang (adaptado de¹³)

la molécula es débil por lo que se espera que en este caso presente resonancias similares a las que aparecen en el caso de las moléculas en fase gaseosa. Para las moléculas quimisorbidas la situación es más compleja: la adsorción genera cambios en la estructura electrónica de la molécula pudiéndose incluso producir transferencia de carga entre ambos, hecho que modifica las condiciones de la dispersión electrónica.

El interés en los fenómenos de captura electrónica disociativa se retomó con fuerza con el comienzo del siglo XXI a consecuencia un artículo del grupo de Lèon Sanche en Canadá publicado en el año 2000 en Science¹⁵. En dicha publicación se demostró por primera vez como, al irradiar un haz molecular de ADN (extraído de la *escherichia coli*) en forma plásmida bajo condiciones de ultra alto vacío con un haz de electrones con una energía cinética muy por debajo del um-

bral de ionización del ADN (entre 7,5 y 10 eV) se provocaban roturas simples y dobles en las largas hebras (formadas por pentosa y ácido fosfórico) que forman el esqueleto de la molécula de ADN. Por lo tanto, se demostraba que los efectos genotóxicos provocados por las radiaciones ionizantes (rayos X, γ o β) no son únicamente producto del fotón de alta energía primario sino también de los electrones secundarios generados en la materia al incidir el fotón. Se entendió rápidamente que el fenómeno revestía del máximo interés dado que por cada fotón incidente con energías de orden de MeV se crean unos $\approx 5 \cdot 10^4$ electrones secundarios con energías cinéticas entre 0 a 20 eV.

El estudio de los procesos de interacción radiación-materia (y también electrón-materia pudiendo considerar al electrón tanto como partícula primaria o como subproducto de otras partículas como fotones energéticos o iones pesados) a nivel molecular se vio impulsado (especialmente en Europa) con el nacimiento de diversas redes a nivel europeo que englobaban a la mayoría de los laboratorios implicados en su estudio: redes europeas como EPIC (Electron and Positron Induced Chemistry)¹⁶, programas de la ESF (European Science Foundation) como EIPAM (Electron Induced Processing at the Molecular Level)¹⁷, acciones COST¹⁸ como RADAM (Radiation Damage in Biomolecular Systems bajo la acción COST P9)¹⁹, etc.

Parte de los futuros objetivos de estos estudios de interacción radiación-materia podrán aumentar el conocimiento en áreas tan dispares como el estudio de la síntesis de moléculas en hielos extraterrestres^{20, 21}, en la química atmosférica y en áreas de estudio como la Química-Física del positrón y del positronio^{22, 23}.

Efecto fotoeléctrico

Desde el punto de vista experimental, el haz de electrones incidente sobre las moléculas adsorbidas sobre una superficie puede aproximarse al sistema superficie-molécula desde el vacío y ser generado, por ejemplo, en un monocromador de electrones²⁴ o ser creados en la propia intercara superficie-molécula mediante, por ejemplo, efecto fotoeléctrico.

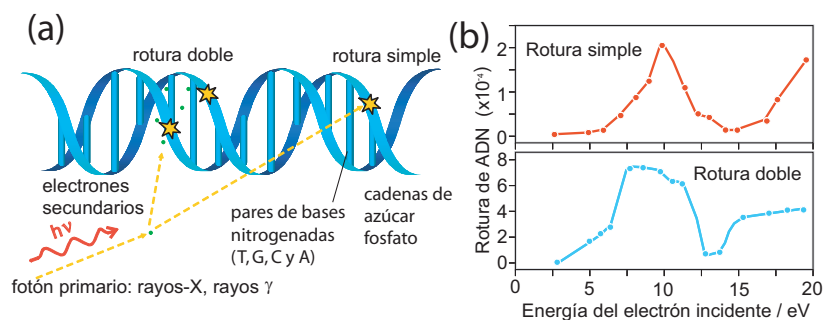


FIGURA 1.3: (a) Muestra la estructura de la cadena de ADN. La rotura de las largas hebras que forman el esqueleto de la cadena de ADN puede ser producto de un mecanismo directo por interacción con un fotón de alta energía (rotura simple) o de manera indirecta por interacción con electrones secundarios de baja energía o radicales libres como el $\bullet\text{OH}$ en el caso de medios acuosos (roturas dobles). Las roturas simples pueden ser autorreparadas, sin embargo las dobles no. Como se observa en (b), electrones con energía cinética inferior a 5 eV provocan roturas dobles en la cadena de ADN en fase gaseosa (adaptado de ¹⁴).

El efecto fotoeléctrico, es decir, la emisión de carga negativa (el electrón todavía no había sido descubierto) como respuesta a la incidencia de luz fue descubierto accidentalmente por Heinrich Hertz en 1887 en Karlsruhe²⁵ durante los experimentos posteriores al descubrimiento de las ondas electromagnéticas (1886). Hertz, observó la influencia de la luz ultravioleta sobre la descarga eléctrica que se producía entre los electrodos de su oscilador-receptor (un año después Wilhelm Hallwachs investigando este efecto, notó también que la luz ultravioleta era capaz de descargar placas de zinc cargadas negativamente) Además de Hertz, fueron Joseph J. Thomson²⁶ (durante sus experimentos con los tubos de Crookes exponía el cátodo a luz de diferente longitud de onda) y especialmente Philipp von Lenard²⁷ quienes en los años siguientes refinaron los métodos de observación y plantearon las dificultades en la comprensión del efecto fotoeléctrico si se partía únicamente de los planteamientos clásicos de Maxwell.

Uno de los cinco artículos publicados en 1905 por Albert Einstein en la revista *Annalen der Physik*, aclaró conceptualmente el fenómeno del efecto fotoeléctrico. El trabajo de Einstein²⁸ supuso la primera

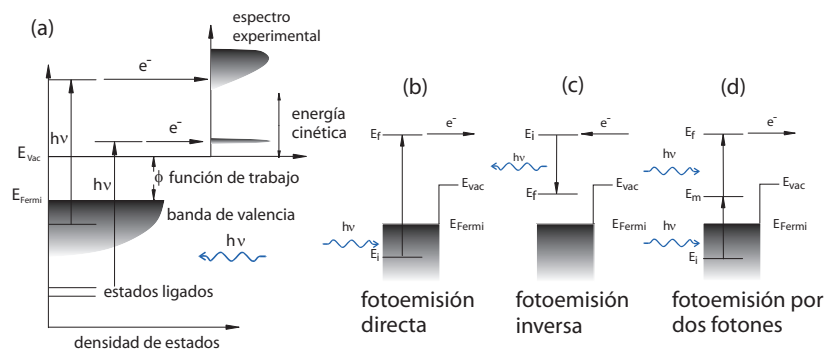


FIGURA 1.4: Representación esquemática del proceso de fotoemisión en sólidos (a). En la parte izquierda del gráfico se representan los niveles electrónicos del sólido, con energías discretas en el caso de estados ligados y un continuo de estados en el caso de la banda de valencia. La llegada de fotones con energías $h\nu$ excita a los electrones desde los estados ocupados hasta estados desocupados, en los que, en el caso de tener una energía por encima del nivel de vacío, pueden ser recogidos por un detector. El espectro experimental así obtenido es un reflejo de los niveles ocupados del sólido. A la derecha se muestra una representación esquemática de varias técnicas experimentales basadas en el proceso de fotoemisión: (b) fotoemisión directa, (c) fotoemisión inversa, en la cual los electrones externos al sistema son inyectados en él y decaen emitiendo radiación electromagnética en el proceso. Los fotones así generados son recogidos en un detector y contienen información sobre los estados electrónicos desocupados del sistema. (d) Muestra fotoemisión por dos fotones, en la que un primer fotón excita un electrón desde un nivel ocupado del sistema hasta un estado excitado. Un segundo fotón vuelve a excitar este electrón transfiriéndole suficiente energía cinética para que alcance el detector.

descripción teórica del proceso de fotoemisión en términos de la absorción de cuantos de luz y supone la base a partir de la cual se han podido desarrollar en los últimos cien años numerosas técnicas experimentales de caracterización y espectroscopía tanto de sólidos y superficies como de átomos y moléculas en fase gaseosa.

Aunque la fotoemisión fue estudiada con interés por la comunidad científica, es a partir de finales de los años 50 cuando además se convierte en una técnica versátil de análisis gracias a los trabajos, entre otros, de Siegbahn²⁹ en Física Atómica y Spicer^{30, 31} en materia condensada y en concreto al desarrollo de la industria de la televisión especialmente en los Estados Unidos. Un caso especialmente llama-

tivo es el de la RCA (Radio Corporation of America) en donde en los 50 se llegaron a manufacturar más de 137 dispositivos fotosensibles diferentes y tubos de rayos catódicos, desde fototubos de gas y de vacío, fotomultiplicadores, convertidores de imagen, tubos de rayos catódicos para oscilógrafos, kinescopios, etc. La RCA llegó a financiar investigación básica (Spicer pertenecía a la plantilla) y aplicada (las llamadas recetas RCA, publicadas en 1965, siguen hoy en día en uso como método de limpieza en la industria de los circuitos integrados³²).

Durante las últimas tres décadas las espectroscopías de fotoemisión se han aplicado de forma sistemática a la investigación de estados electrónicos tanto en el volumen como en la superficie de los sólidos. La familia de las espectroscopías de fotoemisión comprende los tres métodos mostrados en la Figura 1.4. La fotoemisión directa (que designaremos con el acrónimo PES, *Photo Electron Spectroscopy*) cuyo esquema básico se muestra en la Figura 1.4(b) ofrece información sobre los estados electrónicos ocupados con energía inferior al nivel de Fermi. La fotoemisión inversa (IPES, *Inverse Photo Electron Spectroscopy*, mostrada en la Figura 1.4(c)) es el método más extendido para el estudio de estados no ocupados con energías superiores al nivel de Fermi. Por último, la fotoemisión por dos fotones (2PPE, *2-Photon Photoemission*, Figura 1.4(d)) puede aplicarse a estados electrónicos con energía inferior al nivel de vacío del sólido. El uso de 2PPE para la medida de estados electrónicos no ocupados reviste de especial interés, ya que en aquellos casos en los que 2PPE es aplicable, posee mayor resolución en comparación con IPES.

El proceso básico de fotoemisión consiste en la absorción de luz por el sistema que se desea estudiar y la subsiguiente emisión de electrones, que se convierten así en portadores de información sobre el sistema³³. La energía cinética de cada uno de estos electrones E_k , se puede estimar como la diferencia entre la energía del fotón absorbido $h\nu$ y la energía inicial de ligadura del electrón E_b ($E_k = h\nu - |E_b|$). En los sólidos y por convención, la energía de ligadura de todos los electrones está referida en muchas ocasiones al nivel de Fermi del sistema

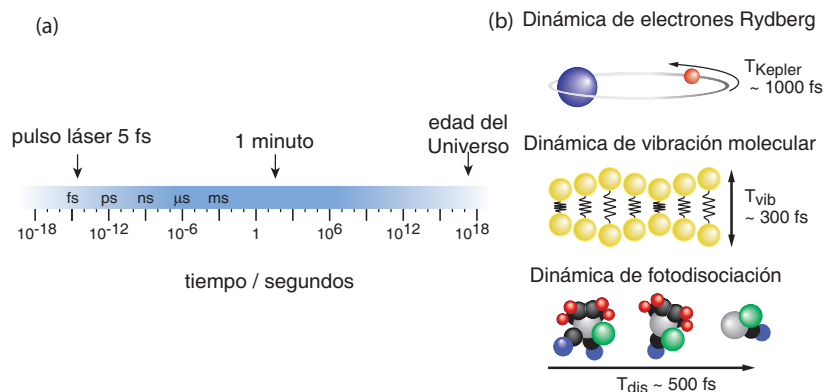


FIGURA 1.5: Los procesos de dispersión electrón-electrón se desarrollan en la escala temporal de femtosegundos. Para hacerse una idea $1 \text{ fs} = 10^{-15}$ segundo se encuentra a la misma distancia en órdenes de magnitud de 1 minuto, como 1 minuto de la edad del Universo (a). Procesos tales como la dinámica de electrones en estados Rydberg ($\approx 1 \text{ ps}$), la vibración molecular ($\approx 500 \text{ fs}$) o los procesos de fotodisociación ($\approx 300 \text{ fs}$) tienen lugar en cientos de femtosegundos (b) (figura cedida por G. Gerber).

y no al nivel de vacío, con lo que la ecuación anterior hay que añadirle un término más, la función de trabajo del sólido ϕ : $E_k = h\nu - \phi - |E_b|$.

Fotoemisión inducida por láser

La aplicación de la radiación láser como herramienta para la generación de emisión electrónica en sólidos es casi simultánea a la invención y desarrollo de los haces láser. En 1960 Theodore Maiman inventó el primer láser³⁴ usando como medio activo una barra de rubí bombeada mediante potentes destellos provenientes de una lámpara de flash: tres años después se publicó por primera vez la obtención de emisión electrónica de una muestra metálica inducida por láser³⁵. Desafortunadamente, la compleja estructura temporal de la emisión láser (*burst mode laser*) no permitió un análisis completo del proceso de emisión electrónica.

En 1965 Ready³⁶ con pulsos (*Q-switched*) de un láser de rubí con fluencias (densidades de potencia) de pico entre 10 y 25 MW/cm^2 y anchura temporal de 50 ns consiguió por primera vez identificar la

emisión electrónica de varios metales (W y Pt) no como fotoemisión sino como emisión termoiónica.

No fue hasta el final de la década de los años 60 y sobretodo en los 70 cuando se comenzó a identificar la fotoemisión inducida por láser sobre metales. Se prestó especial atención al caso en el que la energía por fotón es menor que la función trabajo del metal ya que para la obtención de emisión electrónica se requiere que el proceso sea multifotónico. En 1969 Logothetis y Hartman publicaron el que quizás es el primer trabajo que consiguió distinguir entre emisión termoiónica y fotoemisión (en este caso fotoemisión por dos fotones) en diferentes superficies: oro, acero inoxidable, CsI, KI y KCl con diferentes longitudes de onda (1060, 694 y 347 nm)³⁷.

Los procesos de emisión multifotónica (EMF) presentan características comunes a otros procesos no-lineales, en concreto, la fotocorriente es función de la enésima potencia N de la intensidad de luz láser, siendo N el número de fotones que tienen que absorberse para que el electrón rebase la función trabajo del metal, es decir, la energía cinética del electrón emitido sería:

$$E_k = N h \nu - \phi - |E_b| \quad (1.2)$$

ecuación similar a la antes descrita. Como en el caso de la fotoemisión por un fotón, la forma del espectro de los electrones refleja la densidad de estados del estado inicial y final pero también de los estados intermedios.

Como ejemplo, la Figura 1.6(a) muestra un esquema del proceso 2PPE en el caso concreto del cobre. El diagrama muestra la densidad de estados para el cobre (en gris claro). Los estados inicial, intermedio y final del proceso se han designado por $|0\rangle$, $|1\rangle$ y $|2\rangle$. Un primer pulso láser excita una distribución de electrones (en naranja) que no conlleva emisión de electrones ya que la energía del fotón $h\nu$ es menor que la función trabajo ϕ del cobre. Sólo tras la absorción de un segundo fotón, el electrón puede superar la barrera de la función trabajo y ser emitido con una energía cinética máxima

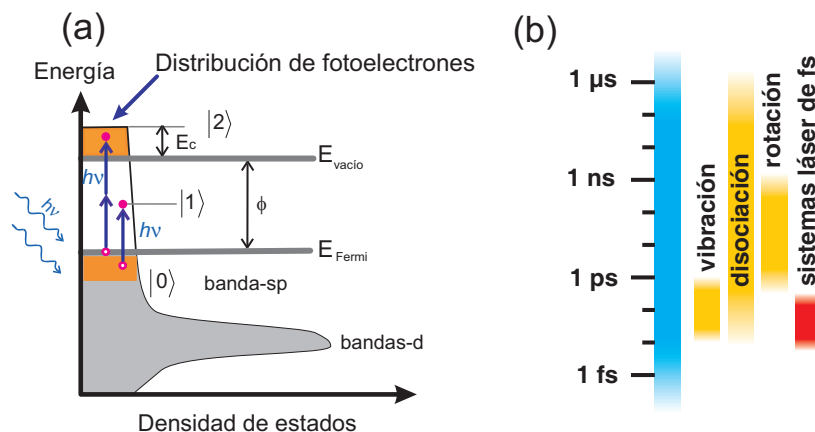


FIGURA 1.6: (a) Esquema del proceso de fotoemisión por dos fotones en Cu. El primer fotón excita un par electrón(●)-hueco(○) en el sólido. Después de la absorción de un segundo fotón, se produce la fotoemisión de la distribución de fotoelectrones, que viene determinada por la energía del fotón, los momentos de transición y la densidad de estados ocupados y no ocupados. (b) Escala temporal de los fenómenos de vibración, rotación y disociación molecular.

$$E_c^{max} = 2h\nu - \phi \quad (1.3)$$

A finales de la década de los 80 el campo de 2PPE alcanzó la madurez suficiente como para convertirse en una potente herramienta de espectroscopía resuelta en energía de los procesos en superficie. Su uso se extendió desde la medida de estados imagen en Cu(100) y Ag(100)³⁸ hasta el estudio de estados electrónicos no ocupados de moléculas adsorbidas como el CO en Cu(111)³⁹. Los sistemas experimentales utilizados en este tipo de medidas eran, en lo que concierne al sistema de vacío y diagnóstico de la superficie similar a los utilizados en espectroscopía de fotoemisión por luz ultravioleta o UPS (Ultraviolet Photon Spectroscopy). El análisis de los fotoelectrones se realizaba usualmente mediante analizadores de electrones hemisféricos. Como fuente de luz ultravioleta, se utilizaban láseres de excímero (por ejemplo XeCl) con longitud de onda fija y anchura temporal de decenas de nanosegundos. Para modificar la energía por fotón se requería el

bombeo de un láser esta vez usualmente de colorante y su posterior doblado en frecuencia. El éxito y el interés que despertaron los experimentos resueltos en tiempo en fase gaseosa⁴⁰ desencadenaron una rápida migración de los laboratorios a la tecnología de los pulsos ultrarrápidos, dejando en ciertos casos de manera injustificada el estudio de las medidas resueltas en energía mediante láser.

Un parámetro crucial en la EMF inducida por radiación láser es la duración del pulso láser que influirá en el espectro de EMF de dos formas: por un lado a intensidad constante la muestra absorberá mayor cantidad de energía cuando el pulso láser sea más largo (provocando calentamiento de la muestra), por otro, si el pulso láser es lo suficientemente corto, la red cristalina puede considerarse *congelada* durante el tiempo de interacción ya que se evita que la energía absorbida por los electrones pueda ser redistribuida antes de la eyección al vacío mediante dispersión electrón-electrón o electrón-fonón.

Los tiempos de relajación en medios densos como los metales son extremadamente cortos: del orden de un periodo del campo electromagnético del pulso láser (que es aproximadamente 1 femtosegundo = 10^{-15} s para luz visible) para la dispersión electrón-electrón y del orden de 1 picosegundo (10^{-12} s) para la dispersión electrón-fonón⁴¹. En general, los tiempos en medios densos son uno o varios órdenes de magnitud inferiores a los tiempos correspondientes a procesos a nivel molecular, tal y como se muestra en la Figura 1.6(b). En este intervalo temporal se pudo generar fotocorriente por dos fotones en W, Ta y Mo gracias a una nueva técnica láser denominada anclaje de modos (mode-locking) que permitió al grupo de Bloembergen en la Universidad de Harvard trabajar con pulsos de 21 ps con un láser de Nd:YAG⁴². Sin embargo todavía faltaba saltar otros 3 órdenes de magnitud para poder generar fotoemisión en escalas temporales competitivas con la dispersión electrón-electrón.

A modo de ejemplo, en la Figura 1.7 se han representado 10 publicaciones relevantes en las que se ofrecían resultados de fotoemisión obtenidos mediante pulsos láser representando en el eje horizontal el año de publicación y en el eje vertical la anchura temporal del pul-

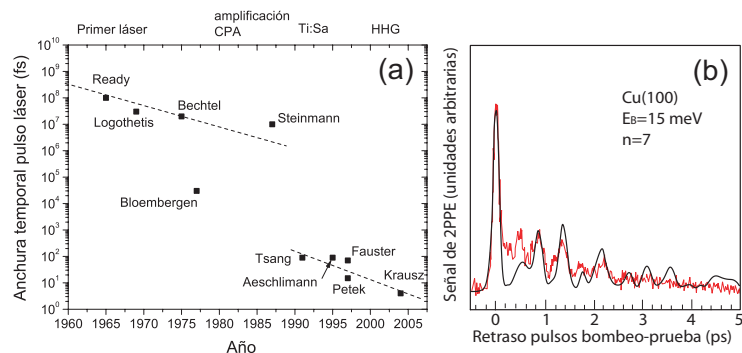


FIGURA 1.7: (a) Representación de 10 publicaciones relevantes de fotoemisión-láser en función del año de publicación. En el eje vertical se muestra la anchura del pulso láser utilizado. En el eje horizontal superior se muestran los distintos acontecimientos simultáneos al desarrollo de la fotoemisión láser: invención del láser, técnica de amplificación CPA, tecnología de Ti:Zafiro y experimentos de generación de armónicos (HHG). (b) Señal 2PPE (en rojo) en función del retraso entre dos pulsos láser (el de excitación, en este caso 4,7 eV por fotón, es decir ultravioleta y el de sondeo con 1,57 eV por fotón, es decir, infrarrojo cercano) generada sobre Cu(100). En negro se muestra un cálculo semiclásico que ajusta los valores experimentales. Figura adaptada de ⁴³.

so láser utilizado. Podemos señalar como representativos los trabajos publicados por Ready³⁶ con láseres con pulsos de 50-100 nanosegundos, Logothetis³⁷ con pulsos de 30 nanosegundos, el grupo de Bloembergen⁴² pulsos 21 picosegundos, Fauster⁴³ con pulsos de 70-95 femtosegundos, Petek⁴⁴ pulsos de 15 femtosegundos y por último el grupo de F. Krausz⁴⁵ con pulsos de attosegundos. Es obvia la carrera por el uso de pulsos láser cada vez más cortos para la generación de fotocorrientes. El salto casi discreto entre las dos pendientes señaladas coincide con el desarrollo de sistemas láser ultrarrápidos de estado sólido.

El uso de pulsos ultracortos (decenas de fs) como fuente de luz estándar en muchos laboratorios fue posible gracias al desarrollo de la tecnología de *mode-locking* y en concreto de las propiedades no-lineales de cristales como el Ti:zafiro, así como de formas eficientes de amplificar la energía de los pulsos ultracortos como la CPA (*Chirped-Pulse Amplification*). Durante la segunda parte de la década de los 90 y principios hasta el presente, la fotoemisión por dos (o más fotones)

resuelta en tiempo y energía con pulsos de fs ha emergido como una nueva espectroscopía denominada TR-2PPE (*Time Resolved 2-Photon Photoemission*) que ha sido capaz de medir fenómenos tales como el tiempo de relajación e-e (<15 fs) obteniendo resultados en contradicción con la teoría de los líquidos de Fermi⁴⁴ o resolver la dinámica de solvatación de electrones en hielo de H₂O y D₂O sobre Cu(111)⁴⁶. Buena parte de las aplicaciones de esta nueva espectroscopía se centró en la dinámica de los estados imagen en diferentes metales. Como ejemplo, la Figura 1.7(b) muestra los “latidos” cuánticos detectados tras la excitación coherente del séptimo estado imagen del Cu(100) mediante TR-2PPE⁴³. El eje horizontal representa el retraso temporal entre el primer pulso láser (excitación o bombeo) y el segundo (sonda). Cálculos basados en estas medidas experimentales pudieron ofrecer una imagen semiclásica de la dinámica del electrón en el potencial imagen oscilando a una distancia máxima de la superficie de ≈ 200 Å con un periodo de 800 fs.

Presente de la PES

El presente y futuro de la PES se fundamentará, no sólo en la utilización de nuevas fuentes de luz como la tercera generación de sincrotrones (con energías entorno a 3 GeV para DIAMOND (Rutherford Appleton Laboratory)⁴⁷, 6 GeV para PETRA III (DESY, Hamburg), etc.), el desarrollo de TR-2PPE, el nacimiento de la espectroscopía de fotoelectrones generada mediante pulsos láser de attosegundos, o la mejora de los espectrómetros comerciales capaces de obtener una resolución en energía para los fotoelectrones inferior a 1 meV (Themis 600/1000, Specs)⁴⁸. El presente de PES, conlleva también el desarrollo de nuevos tipos de detectores y técnicas como COLTRIMS (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy)⁴⁹ que han probado su potencial en experimentos en fase gaseosa como la medida de la correlación entre los electrones en la doble ionización de argón⁵⁰ o la medida de la ruptura de la simetría en la disociación del H₂⁵¹. Este tipo de detectores permite trabajar con técnicas de coincidencia de múltiples fragmentos por imagen en el rango de energías de eV y sub-eV,

permitiendo la determinación del momento de todas las partículas por lo que ofrece una imagen completa de la dinámica de colisión.

Estos sistemas de detección en coincidencia, que ofrecen imagen resuelta en el espacio de momentos, se presentan como potentes técnicas de análisis de superficies, que sin embargo requieren ciertas modificaciones respecto al montaje para experimentos en fase gaseosa, permitiendo cubrir un ángulo sólido para la detección de electrones de 2π en el caso de fase gaseosa con alta eficiencia en la detección en coincidencia⁵². Como espectrómetro de tiempo de vuelo ha demostrado su interés en la medida de energías cinéticas de pares de electrones en procesos de doble fotoemisión en Cu(111)⁵³. Esta configuración será capaz, quizás, de arrojar datos experimentales sobre la correlación de pares de Cooper en superconductores de alta temperatura, siendo ésta una de las grandes cuestiones pendientes de la Física del Estado Sólido⁵⁴.

Estudios de espectroscopía láser de superficies en la Unidad de Láseres y Haces Moleculares

A principios de la década de los 90 comenzó en la Unidad de Láseres y Haces Moleculares (ULHM) del Instituto Pluridisciplinar de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) una serie de experimentos encaminados a la caracterización de procesos de transferencia de carga adsorbato-substrato.

El grupo, que se había desplazado desde el Departamento de Química-Física de la UCM a las nuevas instalaciones de la ULHM, contaba con una basta experiencia en el campo de los haces moleculares, habiendo realizado durante más de una década experimentos en diversos campos como fluorescencia inducida por láser (LIF), quimiluminiscencia y en general en la medida de secciones eficaces reactivas totales y diferenciales de reacciones químicas⁵⁵.

A finales de los 80, la atención del grupo se centró en procesos de transferencia de carga inducidos por láser en fase gaseosa, en concreto en la reacción $Na + I_2 \rightarrow Na^+ + I_2^-$ en la que se excitaba el sodio de su estado fundamental $Na(^2S_{1/2})$ a los estados excitados $Na(^2P_{1/2,3/2})$ mediante pulsos provenientes de un láser de colorante (Rodamina 6G)

mediéndose espectros tanto de LIF como de quimiluminiscencia⁵⁶. Bajo este contexto parecía lógica la extensión de estos estudios a la fase condensada en los que se comenzó a estudiar el sistema SF₆/Ba⁵⁷.

Los primeros experimentos fueron realizados con un láser continuo de CO₂ que excitaba un flujo efusivo de SF₆ sobre Ba policristalino como superficie. El láser incidía sobre la superficie metálica generando electrones e iones producto de la reacción de transferencia de carga entre la superficie y el adsorbato. La detección de iones se realizaba simplemente con un filamento de Ni situado cerca de la superficie, midiéndose corrientes de iones de aproximadamente 80 pA⁵⁸. Los resultados experimentales indicaban cierta selectividad en la producción de iones SF₆⁻ frente a la longitud de onda del láser. El siguiente avance experimental supuso la incorporación de un láser de CO₂ pulsado, con lo que, se podía distinguir en tiempo entre la señal electrónica y la de iones⁵⁹. Sin embargo la resolución en masa era pobre y la eficiencia en la recolección escasa.

Este hecho impulsó y motivó el desarrollo experimental de la presente Tesis, como continuación de los trabajos anteriores, en la cual se buscó mejorar la resolución e incrementar la eficiencia en la recolección y en la detección tanto de iones como electrones.

Para aumentar la resolución en masa se instaló un espectrómetro de tiempo de vuelo TOF (del inglés *Time Of Flight*) y se midieron los productos de reacción catalítica de diferentes adsorbatos (ACN, SF₆ y CH₃I) en dos superficies policristalinas diferentes (Ba y Cu). Se logró caracterizar los iones y electrones productos en función de diversos parámetros del pulso láser. Estos resultados centraron nuestra atención en el estudio exclusivo de la señal electrónica. Dado que el análisis en energía de los electrones resultaba extremadamente complicado en el TOF bajo esta configuración, se instaló en la entrada del mismo un selector de energías de electrones con el fin de caracterizar su distribución energética.

Los resultados de transferencia de carga substrato-adsorbato mostraban claramente la influencia de la excitación vibracional del adsorbato en dichos procesos de transferencia de carga. Sin embargo el sistema

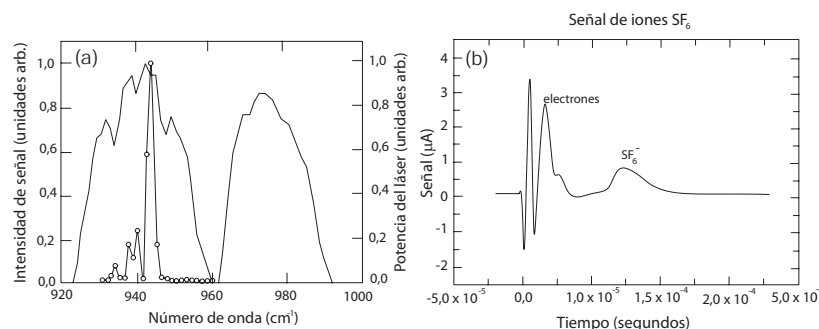


FIGURA 1.8: (a) Señal de iones SF_6^- (círculos) y potencia láser (línea continua) en función de la longitud de onda del láser (adaptado de⁵⁸). (b) Espectro de electrones e iones SF_6^- en función del tiempo (adaptado de⁵⁹)

adolescía de varios problemas: (i) la baja resolución en la medida de las energías de los electrones, (ii) en los casos en los que la luz láser era resonante con la excitación vibracional de la molécula, no era fácil discernir entre la excitación por láser o por impacto electrónico y (iii) los electrones emitidos por emisión termoiónica no poseen un intervalo claramente definido de energías cinéticas.

Para desacoplar ambos fenómenos se decidió trabajar con luz láser con longitud de onda no resonante y excitar vibracionalmente la molécula adsorbida mediante el impacto de electrones de baja energía. Para ello se decidió diseñar un nuevo sistema especialmente preparado para el estudio de fotoemisión en superficie generado por pulsos láser en la escala temporal de nanosegundos. Para la generación de electrones de muy baja energía se trabajó con fotoemisión umbral por dos fotones en el que la energía de los dos fotones es apenas mayor que la función de trabajo del sólido. Gracias a la fotoemisión umbral, se pudo desarrollar un nuevo método de excitación vibracional de adsorbatos sobre superficies monocristalinas.

Por lo tanto, esta Tesis propone un enfoque diferente al convencional de PES, para el estudio de la excitación vibracional de las moléculas adsorbidas, que combina características de HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) y RAIRS (Reflection Absorp-

tion Infrared Spectroscopy). Para implementar la dispersión inelástica entre el haz primario de electrones y las moléculas adsorbidas, se generó el haz de electrones mediante fotoemisión umbral por absorción de dos fotones, Th-2PPES o Threshold 2-Photon Photoemission Spectroscopy.

La principal diferencia entre HREELS y Th-2PPES es la siguiente: en vez de utilizar el método tradicional de excitar los enlaces moleculares mediante un haz de electrones de (relativamente) alta energía E_0 y medir las pérdidas δE asociadas con la excitación vibracional, en el caso de Th-2PPES los modos moleculares se excitan mediante electrones de muy baja energía cinética creados por la interacción de los fotones con el sustrato. Esta energía se puede, en principio, ajustar casi hasta el umbral $2h\nu - \phi = E_0 \approx 0$ eV variando la longitud de onda del láser. De esta manera los electrones creados poseen una energía cinética del mismo orden de magnitud que la energía de excitación, por lo que el cociente de pérdida de energía frente a energía de excitación será de $\delta E/E_0 \approx 1$. Por lo tanto, al variar la longitud de onda del láser, es posible generar distribuciones de fotoelectrones con anchura energética controlable para excitar los modos vibracionales de la molécula adsorbida. Por otra parte, en el caso de HREELS el cociente de pérdida de energía frente a energía de excitación será de $\delta E/E_0 \approx 0,01$.

Para demostrar la validez del método propuesto, se escogió como molécula acrilonitrilo ($H_2C=CHCN$) también llamada 2-propenenitrilo y que generalmente se abrevia como ACN, dado el conocimiento previo en el sistema ACN/Cu(policristalino). Como superficie metálica soporte para la adsorción de la molécula a la vez que fuente de fotoelectrones se escogió Cu(100), superficie en la que se quimisorbe el ACN. La elección de ACN se corresponde con varios criterios: (i) ACN es un monómero precursor bien conocido en la ciencia de polímeros con aplicaciones industriales en campos como la prevención contra la corrosión de metales o protección en circuitería electrónica. Su papel en las reacciones químicas en superficie se basa en el hecho que la electro-polimerización del ACN crea películas fuertemente ad-

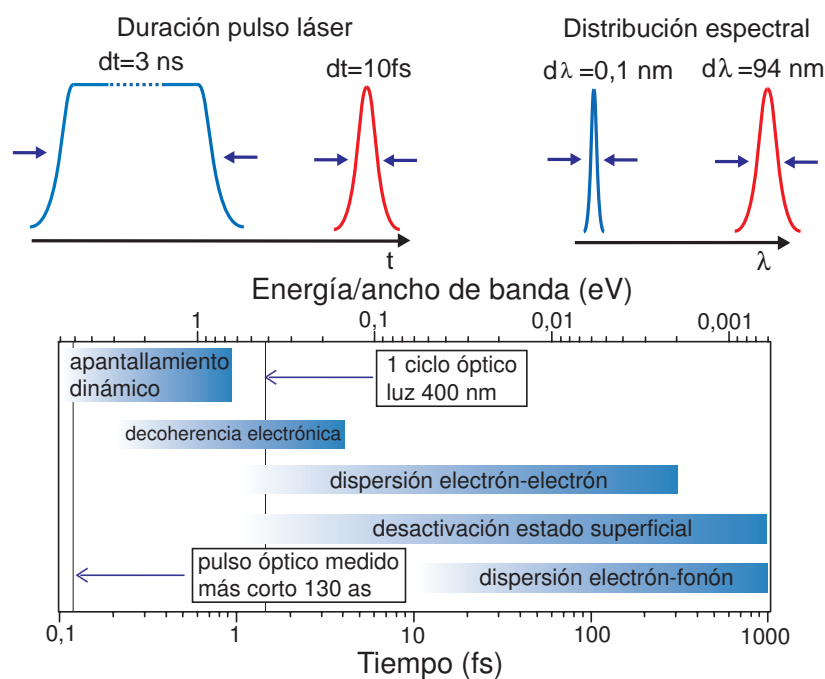


FIGURA 1.9: Arriba: Duración pulso láser de femtosegundos (fs) en comparación con un pulso de nanosegundos (ns) y sus respectivas distribuciones espectrales. Los pulsos de ns son ideales para la medida precisa entre niveles energéticos dada su alta resolución espectral. Los pulsos de fs poseen una pobre resolución espectral pero posibilitan el estudio de la dinámica de los procesos en tiempo real. Debajo: los intervalos de las escalas temporales en sólidos se extienden desde 1 fs de la decoherencia electrónica hasta 1000 fs de la dispersión electrón-fonón.

hesivas sobre los metales de transición. (ii) Por otro lado, el estudio de ACN posee un gran interés en el estudio de atmósferas terrestres y extraterrestres ya que se encuentra incluida en la lista de moléculas detectadas fuera de la Tierra. (iii) La elección del ACN como molécula de estudio para la Tesis, respondía a la falta de conocimiento en fase condensada sobre la captura electrónica en nitrilos (como el ACN). Por último (iv) la geometría de adsorción para el sistema ACN/Cu, se presentaba durante las fases iniciales de la Tesis, como incierta⁶⁰, por

lo que, por lo que se eligió trabajar sobre dicho sistema, con el fin de intentar dilucidar su geometría sobre Cu.

La química que incluye los grupos nitrilo, aparece en diversas áreas de la astrofísica y en concreto de la ciencia planetaria: la cola de los cometas, asteroides tipo-D, medio interestelar, etc. En el caso del Sistema Solar, el estudio de los nitrilos es especialmente relevante para el conocimiento de la atmósfera del satélite de Saturno llamado Titán⁶¹. La superficie del satélite se encuentra a una temperatura de 94 K y posee una atmósfera con una presión en superficie de 1,5 bares compuesta de $\approx 95\%$ N_2 y 5% CH_4 que ofrece las condiciones idóneas para la formación de nitrilos mediante reacciones inducidas por rayos cósmicos, luz UV, la magnetosfera de Saturno, etc. La detección de estos nitrilos en medios extraterrestres tanto desde observatorios terrestres (ISO, Infrared Space Observatory) como por misiones espaciales (Cassini) ha llevado consigo programas que incluyen el estudio sistemático con alta resolución de las características en el infrarrojo (posiciones de las bandas e intensidades absolutas) de las moléculas producto de las reacciones atmosféricas en Titán, como es el caso del ACN⁶². Estas nuevas medidas espectroscópicas completan y confirman las medidas anteriormente publicadas.

Durante décadas, la técnica de espectroscopía conocida por sus siglas en inglés como ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, es decir espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo) ha ofrecido un corpus de conocimiento que ha permitido entender la estructura electrónica del volumen y superficie de superficies limpias y cubiertas con moléculas adsorbidas⁶³. ARPES ofrece información de las bandas ocupadas con energía menor que la energía de Fermi E_F o de las no ocupadas por encima del nivel de vacío E_{vac} . Sin embargo no ofrece información sobre los estados que se encuentran entre ambas energías: dicha información espectroscópica puede ser obtenida mediante otra técnica llamada IPES de espectroscopía por fotoemisión inversa) que cuenta como principal desventaja su baja resolución por lo que en ciertos casos se dificulta la extracción de información de los espectros⁶⁴. Junto a todas ellas, la espectroscopía de fotoemisión por

2 fotones 2PPES ha emergido en los últimos años como la técnica adecuada para el estudio de la estructura electrónica y la dinámica de los estados excitados de metales y semiconductores por debajo de E_{vac} ⁶⁵.

La espectroscopía por dos fotones necesita de fuentes de luz de alta densidad fotónica que asegure el proceso de doble absorción por parte del electrón de la muestra. Sin embargo, los pulsos ultracortos, aunque permiten medir parámetros dinámicos de los procesos electrónicos, pierden resolución espectroscópica. La Figura 1.9 muestra la relación entre duración del pulso láser y su distribución espectral. Por lo tanto, en esta Tesis, se optó por trabajar con un láser visible de nanosegundos, con gran resolución en energía y sintonizable en longitud de onda.

La Tesis se estructura de la siguiente forma: en el Capítulo 2 se presentarán algunos principios y esquemas físicos relevantes. A continuación, en el Capítulo 3 se mostrarán los sistemas y las condiciones experimentales que se prepararon para poder obtener los resultados conforme a los objetivos de la Tesis. Por un lado se montó un sistema experimental específico para mIR, en el cual se llevaron a cabo los experimentos de DEA para el ACN en Cu y Ba policristalinos. Por otro lado, se montó un segundo sistema experimental, en el visible, para el estudio de la excitación vibracional de moléculas adsorbidas. El desarrollo de ambos sistemas experimentales supuso un esfuerzo experimental, desde su planificación, construcción así como montaje y calibración.

En el Capítulo 4 se mostrarán en primer lugar los resultados experimentales de DEA para el sistema ACN/Cu (Apartado 4.1). En el Apartado 4.2 se presentarán resultados de medida de la función trabajo de los substratos Cu(100) y Au(111) medidos en el sistema experimental de láser visible. La medida de la función trabajo ϕ , necesaria para mediciones posteriores, se realizó mediante un procedimiento estándar y mediante un procedimiento basado en fotoemisión umbral por dos fotones. En los apartados 4.3 y 4.4 se muestran espectros de alta resolución de 2PPE de Cu(100) y Au(111). Finalmente, en los Apartados

4.5 y 4.6 se mostrarán resultados de excitación vibracional de ACN en Cu(100) y de H₂O y D₂O en Au(111).

En el Capítulo 5 se analizarán y discutirán los resultados experimentales de DEA para el sistema ACN/Cu. Estos resultados demuestran la selectividad vibracional del proceso de transferencia de carga sustrato-adsorbato bajo irradiación de luz láser de mIR. En el Apartado 5.2 se determinará con precisión la función trabajo de Cu(100) y Au(111) pudiendo cuantificar la influencia de los adsorbatos en las ϕ . Finalmente, del análisis de los espectros de 2PPE del Cu(100) y Au(111), se pudo identificar y cuantificar con precisión el estado de volumen X'_4 del Cu(100), una transición intrabanda para el mismo sustrato, así como el estado imagen ($n=1$) en el caso del Au. Finalmente se caracterizará la transición intrabanda mediante un modelo teórico.

En el Capítulo 6 se discutirá la excitación vibracional del ACN sobre Cu(100) analizando los resultados mediante un modelo dinámico (Apartado 6.2) El análisis de los resultados permite dilucidar la geometría de adsorción del ACN sobre Cu(100), así como resolver experimentalmente los umbrales de excitación de los enlaces de C=C y C \equiv N del ACN con alta precisión ofreciendo nuevas medidas experimentales interesantes para la comunidad teórica^{66, 67}. En el Apartado 6.3, se estudiará de forma similar la excitación vibracional del H₂O y del D₂O sobre Au(111), analizando los umbrales de excitación para la tensión simétrica, antisimétrica y flexión. Se analizará la influencia de la temperatura en dichos umbrales caracterizándose la transición orden-desorden de los adsorbatos para ambos sistemas.

CAPÍTULO 2

PRINCIPIOS FÍSICOS

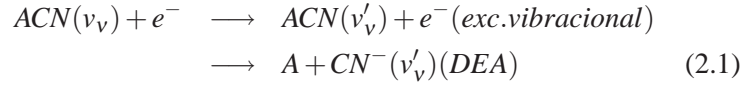
2.1 EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS POR COLISIÓN DE ELECTRONES

Como se ha mencionado en secciones anteriores, las colisiones electrón-molécula juegan un papel fundamental en áreas tan dispares como Física, Química, Astrofísica y Biología. Entre todos los procesos que implican colisión podemos destacar como relevantes la excitación vibracional por impacto electrónico, los procesos DEA de captura electrónica disociativa y los procesos AED (Associative Electron-Detachment) en los que se libera un electrón mediante un proceso asociativo.

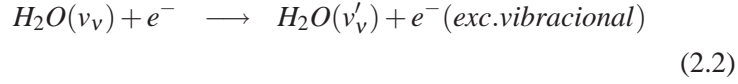
Como se explicó en la Introducción, la excitación vibracional de una molécula por impacto electrónico es en principio improbable dada la diferencia entre las masas del núcleo y del electrón (cuatro órdenes de magnitud). Sin embargo, en el caso en el que el electrón es capturado en algún orbital enlazante de la molécula para formar un ion negativo, se consigue incrementar el tiempo de colisión facilitando la transferencia de energía electrón-núcleo.

El problema de la dispersión inelástica electrón-molécula se ha tratado mediante métodos basados en un enfoque general mecano-cuántico. Quizás uno de los métodos más exitosos es el llamado CAM (Quantum-Coupled Angular Model) desarrollado por el grupo de Gauy-

acq a principios de los años 80^{68–70} que permite el estudio de moléculas condensadas^{71, 72} y considera la dispersión del electrón incidente no sólo con la molécula adsorbida, sino también con la superficie metálica, pudiendo ser la función de onda del electrón descrita mediante un desarrollo de armónicos esféricos centrados alrededor de la molécula. El modelo se presenta considerando el problema como *la interacción entre una molécula y un electrón de baja energía* descrito como una onda s cuando se encuentra fuera de la molécula. En el caso de la presente Tesis, las molécula objeto de estudio son el acrilonitrilo (ACN) similar al etileno pero con la substitución de un átomo de hidrógeno por el grupo cianuro $C\equiv N$ y las moléculas de H_2O y D_2O . Los procesos bajo estudio en esta Tesis serán:



para el ACN y



para el H_2O y D_2O .

En general se denota por R a la coordenada vibracional correspondiente al grado de libertad de interés v , siendo $\epsilon_v(v)$ las energías asociadas a los niveles vibracionales, mientras que la distancia entre la molécula y el electrón se denotará por r .

La función de onda completa puede ser expresada como:

$$\psi_t(r, R) = \sum_N A_N \phi_{el}^N(r, k_N) \chi_N(R), \quad (2.3)$$

en donde $\chi_N(R)$ es la función de onda vibracional del modo con N como número cuántico, $\phi_{el}^N(r, k_N)$ es la parte radial de la función de onda electrónica como onda- s con número de onda k_N y siendo A_N la amplitud del canal.

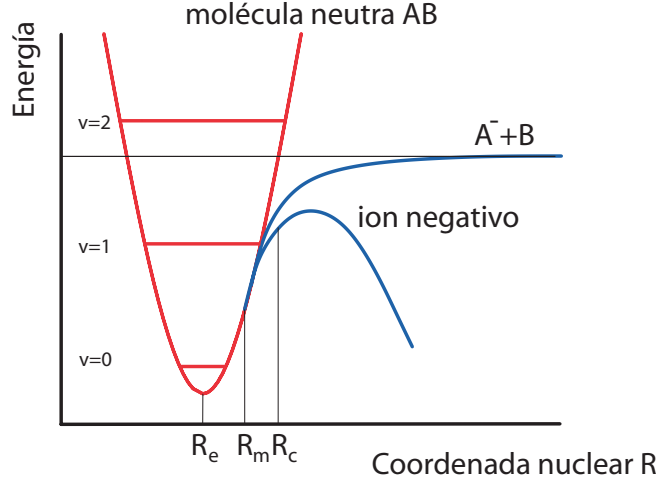


FIGURA 2.1: Curvas de potencial utilizadas en el modelo para un modo vibracional dado. La parábola con mínimo en R_e representa a la molécula neutra. Se muestran dos potenciales ion-negativo para valores $R > R_m$ los cuales se corresponden con diferentes valores de los parámetros f_0 and f_1 .

Para electrones de muy baja energía cinética se puede aplicar la denominada *zero-range potential approximation (ZRP)*^{73,74} en donde la interacción electrón-molécula se puede representar por la condición de contorno

$$\left(\frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r \rightarrow 0} = f(R) \quad (2.4)$$

Usando la notación braket y substituyendo (2.3) en (2.4) se obtiene

$$A_m \frac{d\phi_{el}^m}{dr} = \sum_n A_n \phi_{el}^n \langle m | f(R) | n \rangle \quad (2.5)$$

Teniendo en cuenta que $\phi_{el}^n = e^{ik_n r}$, siendo k_n un número real positivo, tenemos

$$A_m i k_m = \sum_n A_n \langle m | f(R) | n \rangle \quad (2.6)$$

en donde suele adoptarse una dependencia funcional lineal⁷⁰ para $f(R)$, definiéndose como $f(R) = f_0 + f_1(R - R_e)$

El desarrollo (2.3) está adaptado para representar la parte del sistema en el que las tres partículas se encuentran juntas. Además también describe la región asintótica en donde $A^- + B$. El proceso se corresponde con una dispersión elástica que se puede representar como estados Born–Oppenheimer de la molécula $(AB)^-$. La parte radial de la función de onda del estado ligado $(A^- + B)$ para una distancia dada R_c ($R_c > R_M$ en la Figura 2.1) se describe como un estado ligado de ZRP.

$$\phi_{\text{el}}^{\text{BO}} = \sqrt{2f(R_c)} e^{-f(R_c)r} \quad (2.7)$$

$$\psi_t(r, R) = \sum_n A_n \phi_{\text{el}}^n(r, k_n) \chi_n(R) = \phi_{\text{el}}^{\text{BO}} \phi_{\text{nucl}} \quad (2.8)$$

La parte radial de la ecuación de Schrödinger puede escribirse

$$\frac{d^2 \phi_{\text{nucl}}}{dR^2} = \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(R)] \phi_{\text{nucl}} \quad (2.9)$$

en donde E es la energía y $V(R) = V_{\text{neutral}} - 1/2f^2$ en donde $V_{\text{neutral}} = 1/2k(R - R_e)^2$ y f se define como $f = f_0 + f_1(R - R_e)$ con $f_0 = 1/2k(R_m - R_e)^2$ y $f_1 = k(R_m - R_e)$. La expresión 2.9 puede ser reescrita como un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas con $a = \Re(\phi_{\text{nucl}})$, $b = \Im(\phi_{\text{nucl}})$, $c = \Re(\phi_{\text{nucl}}/dR)$ and $d = \Im(\phi_{\text{nucl}}/dR)$

2.2 EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS ADSORBIDAS

En el caso de una molécula adsorbida en una superficie, la carga total asociada puede escribirse como un desarrollo multipolar, en donde, debe tenerse en cuenta tanto la carga de la propia molécula como la inducida en el sustrato. Si llamamos q al pequeño desplazamiento oscilatorio de la molécula sobre cierto punto de equilibrio s_0 , podremos definir el momento dipolar dinámico como

$$\mu_{\text{din}} = e^* q(t) = 2feq(t) \quad (2.10)$$

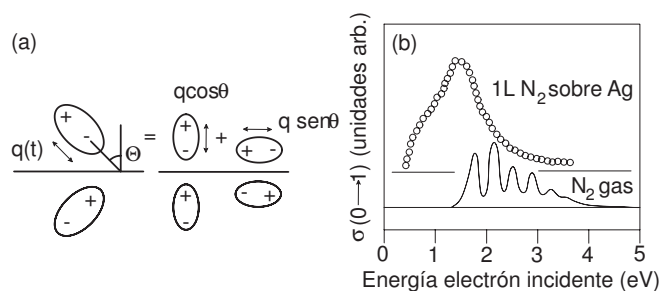


FIGURA 2.2: (a) Molécula adsorbida en superficie con momento dipolar dinámico, con orientación perpendicular a la superficie, paralela a la superficie o formando un ángulo Θ . (b) Espectros de excitación vibracional fundamental $0 \rightarrow 1$ de N_2 en fase gaseosa (línea continua) y adsorbido en un sustrato de Ag (círculos).

en donde ef es la carga transferida sustrato-adsorbato en procesos, por ejemplo, de quimisorción⁷⁵. Como se observa en la Figura 2.2(a) el momento dipolar dinámico de una molécula adsorbida formando cierto ángulo Θ induce a su vez un dipolo imagen en el sustrato. Podemos descomponer este dipolo en una componente paralela y otra perpendicular a la superficie (Figura 2.2(a)) en donde la componente paralela se anula mientras que la perpendicular se dobla: este hecho es el responsable de las *reglas de selección en superficie* que gobiernan los procesos de excitación dipolar en superficie⁷⁶ de forma que la actividad de un modo en el IR depende exclusivamente de la componente normal a la superficie.

La excitación vibracional de un adsorbato puede seguir el camino, en el cual la partícula de excitación (fotón o electrón) se acopla directamente a alguno de los grados de libertad vibracionales. Un segundo camino de excitación implica la creación de un ion negativo temporal. Como ejemplo, la Figura 2.2(b) (adaptado de⁷⁷) muestra la sección eficaz σ de excitación vibracional $0 \rightarrow 1$ en fase gaseosa de N_2 (línea continua). En círculos se presenta la misma sección de N_2 condensada en Ag. El efecto del potencial imagen, debido a la superficie, suaviza el espectro de σ , reduciendo el umbral de excitación debido a la disminución de las energías de los estados electrónicos.

2.3 ESTADOS DE SUPERFICIE Y TRANSICIONES INTRABANDA

La existencia de estados superficiales en el sustrato puede influir en la reactividad de los adsorbatos. El origen de estos estados superficiales se encuentra en el cambio de periodicidad en la red cristalina en la superficie de un sólido. En general, se distinguen los denominados estados tipo *Tamm*, de los estados *Shockley* SS (Shockley State) y los estados reales de superficie de las resonancias superficiales SR (Surface Resonance)⁷⁸. Los estados superficiales reales, se localizan energéticamente en el gap entre las bandas de volumen proyectadas sobre la zona de Brillouin SBZ (Surface Brillouin Zone). Por el contrario, las SR se encuentran degeneradas energéticamente con las bandas electrónicas de volumen, por lo que suele ser complicado identificarlas experimentalmente. Mientras los estados *Tamm* se asocian a electrones localizados, por ejemplo electrones *d* en los metales de transición, semiconductores y aislantes, y son la consecuencia de perturbaciones considerables del potencial en la superficie (por ejemplo reconstrucción superficial), los estados de *Shockley* se asocian a electrones casi libres y se localizan en los intervalos (gap) energéticos (por ejemplo *s*, *p* gaps) en donde se hibridan bandas que se solapan.

Además de los estados superficiales *inducidos* mencionados, podemos mencionar los estados superficiales *extrínsecos*, producto de imperfecciones, y los estados superficiales inducidos por el potencial imagen o IS (Image States). En el caso de IS, la presencia de un electrón a cierta distancia *z* de una superficie metálica redistribuye la carga en el sólido de forma que se induce un potencial atractor. Esta atracción puede visualizarse como la interacción de Coulomb entre el electrón y una carga positiva imagen dentro del sólido. Se puede simplificar este potencial atractor como

$$U_{im} = \frac{-e^2}{4z} \quad (2.11)$$

Si la estructura de bandas de volumen presenta un *gap* cerca de E_{vac} , el electrón a distancia *z* no podrá penetrar en el sólido, por lo que quedará

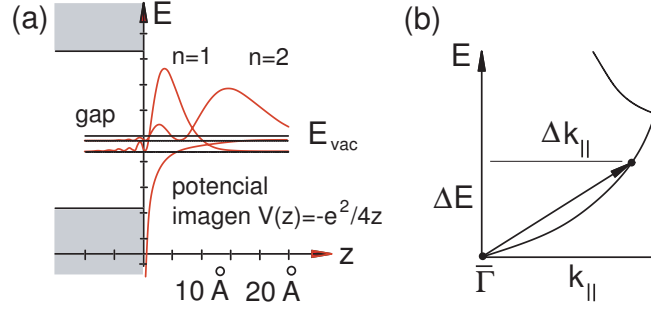


FIGURA 2.3: (a) Funciones de onda de estados imagen ($n=1$) y ($n=2$) en función de la distancia a la superficie z (adaptado de Höfer et al.⁴³). (b) Parábola de dispersión de electrones.

atrapado en un estado ligado. Las funciones de onda que describen a los IS estarán localizadas en el vacío varios Å por encima de la capa superior atómica, de forma que los IS forman una serie tipo Rydberg con energías⁷⁹

$$E_n = E_{vac} - \frac{0,85 eV}{(n+a)^2}, n = 1, 2, \dots \quad (2.12)$$

en donde a se denomina *defecto cuántico* que tiene el cuenta el hecho de simplificar el potencial superficial por una barrera infinita.

La Figura 2.3(a) muestra $|\phi_n(z)|^2$ para dos de los primeros IS ($n=1, 2$) en el caso de un electrón enfrente de Cu(100). Como puede apreciarse, existe un pequeño solapamiento entre las funciones de onda con los estados electrónicos de volumen, lo cual lleva a vidas medias finitas τ para los IS. En el caso del Cu(100), la vida media τ_1 para el IS $n=1$ es de 40 fs, mientras que se eleva hasta $\tau_3=300$ fs para el IS $n=3$ ⁴³: según aumenta n del IS, éstos se alejan de la superficie, por lo que disminuye el solapamiento con los estados del volumen.

Tal y como se mostró en la Introducción, el proceso de fotoemisión puede darse de forma directa (1-PPE) desde un estado E_i hasta un estado final E_f o indirecta (2-PPE) a través de un estado intermedio E_m . Este estado intermedio puede ser un estado electrónico de volumen o, por ejemplo, un IS. En el caso de que E_m sea un estado electrónico de

volumen, no podrá pertenecer a la misma banda del estado inicial E_i . A modo de ejemplo, las transiciones intrabanda entre estados s - s están prohibidas por la conservación del momento. En la Figura 2.3(b) se observa la parábola de dispersión para electrones libres que se puede expresar como

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.13)$$

en donde las transiciones intrabanda no pueden darse. Por lo tanto, en principio no sería posible un proceso de fotoemisión que implicase una transición s - s . Recientemente se ha argumentado la posibilidad de estos procesos no como transiciones dipolares, sino como un proceso de absorción de energía en el entorno de un problema de tres cuerpos⁸⁰. Bajo el aporte extra de momento de un fonón de red Q , la absorción de un fotón por parte de un electrón podría generar fotoemisión entre estados s de la misma banda electrónica.

CAPÍTULO 3

SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN AL SISTEMA EXPERIMENTAL

Para la ejecución de la Tesis se pusieron en marcha dos sistemas experimentales. Los experimentos de captura electrónica disociativa se realizaron en un sistema experimental expresamente orientado a la espectroscopía en el infrarrojo. Los experimentos de excitación vibracional de ACN y H₂O se realizaron en un segundo sistema experimental especialmente diseñado para la detección y el análisis de electrones de baja energía generados en metal mediante luz láser visible.

3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL LÁSER INFRARROJO

Para el estudio de procesos de catálisis láser se empleó como fuente de excitación el láser sintonizable TEA-CO₂ (XL-370TS Coherent Hull) mencionado en la Introducción. Este láser permitía trabajar en el intervalo de longitudes de onda entre 9 y 11 μm . En la Figura 3.1(a) se muestra esquemáticamente el montaje experimental que incluía una campana de ultra alto vacío (ultra high vacuum, UHV) acoplada a un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOF) para la detección de iones, y un camino óptico diseñado para el infrarrojo medio co-alineado con un haz visible de un láser de HeNe para facilitar el alineamiento del sistema.

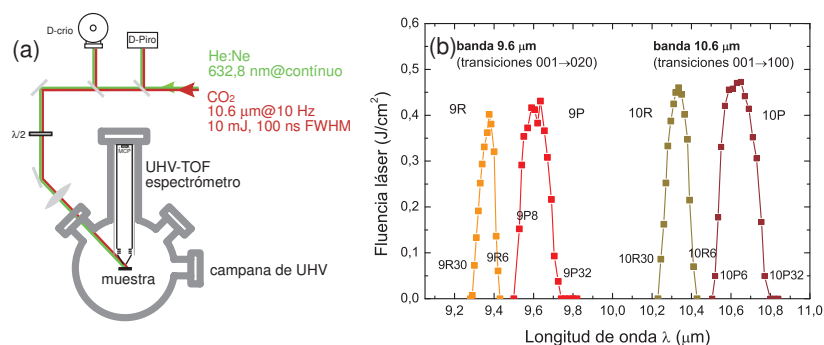


FIGURA 3.1: (a) Sistema experimental para el estudio de DEA en adsorbatos inducida por láser en mIR. (b) Calibración de las líneas de emisión del láser TEA-CO₂. Se representa la fluencia láser J/cm^{-2} frente a λ . Es interesante destacar la diferente intensidad de emisión para las distintas líneas

Dicho estudio requería la calibración precisa de los diferentes parámetros del pulso láser en el infrarrojo medio, por lo que se utilizó un analizador de espectros (Macken Instruments, modelo 16-A) para la sintonización del láser a la longitud de onda deseada. La Figura 3.1(b) muestra los resultados de la calibración de la fluencia (J/cm^2) en función de la longitud de onda emitida. Cada punto se corresponde con las líneas de emisión correspondientes a transiciones vibro-rotacionales para las cuales el número cuántico rotacional J se incrementa en una unidad. Las transiciones $J \rightarrow J - 1$ se denotan como $P(J)$ mientras que las transiciones $J \rightarrow J + 1$ como $R(J)$. Por tanto la variación de la longitud de onda se produce de manera discreta de forma que los espectros en los cuales se estudie una magnitud frente a la longitud de onda del láser tendrán una resolución máxima de 20 nm (distancia espectral entre líneas).

Durante las medidas experimentales se controló simultáneamente la energía y el perfil del pulso láser. Para obtener una densidad de energía en la muestra lo más uniforme posible se verificó que todos los espectros de electrones/iones eran generados con perfiles láser transversales TEM₀₀. La Figura 3.2(a) muestra un spot láser típico sobre papel térmico. El corte transversal del spot (Figura 3.2(b)) muestra clara-

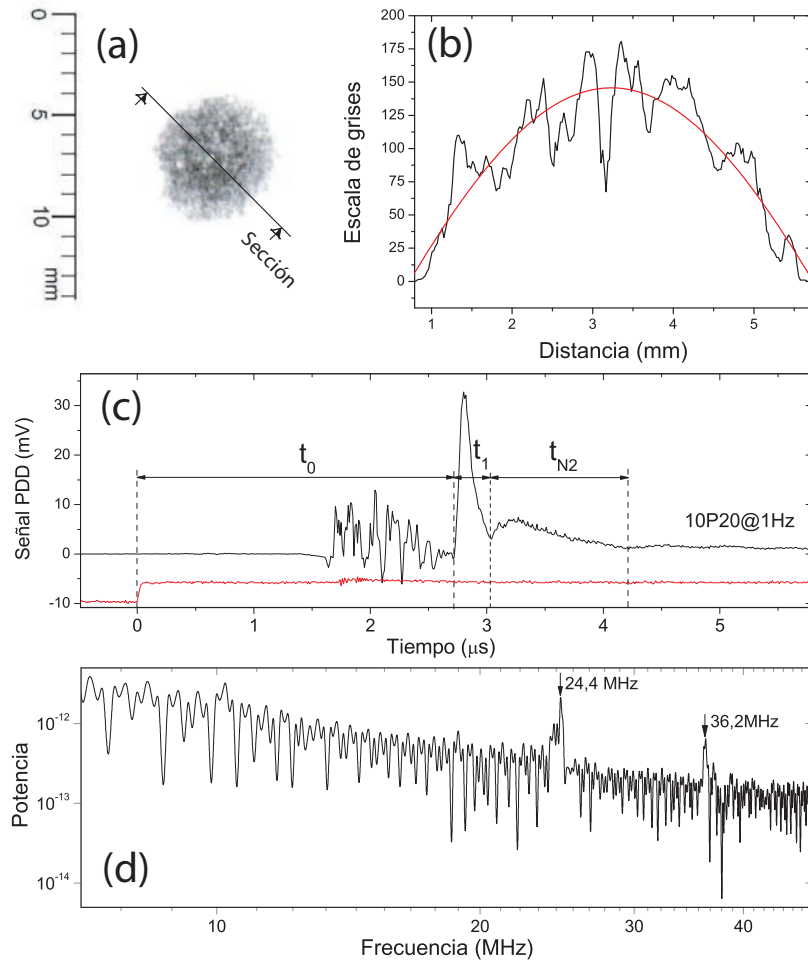


FIGURA 3.2: Caracterización espacial y temporal del pulso láser mIR. (a) muestra el modo TEM_{00} de trabajo. (b) muestra una sección transversal de la intensidad del pulso láser. (c) Muestra el pulso electrónico de disparo del láser de CO_2 -TEA en rojo. En trazo negro se muestra la respuesta frente a la incidencia del láser de un detector tipo photon-drag (PDD) para la línea 10P20 y 1 Hz de velocidad de repetición. Son destacables tres dominios temporales: t_0 representa un tiempo muerto entre el disparo electrónico y la emisión láser, t_1 durante el cual se produce la emisión láser y t_{N2} asociado a la cola de desexcitación de la cavidad láser. (d) Muestra una FFT de la señal del PDD en donde se caracteriza el ruido electrónico generado por el láser.

mente un modo TEM_{00} libre de puntos calientes o *hot spot*. La línea continua se corresponde con un ajuste gaussiano de los valores en escala de grises del spot del láser. La dispersión de los valores frente al ajuste se debe a inhomogeneidades del papel térmico. La Figura 3.2(c) muestra el promedio de 100 adquisiciones de un registro temporal de señales. La línea roja representa el pulso escalón que dispara el láser y fija el tiempo cero. La línea negra representa la lectura de voltaje de un detector de pulso láser tipo photon-drag (PDD) con tiempo de respuesta <1 ns. Unos $1,6 \mu s$ después del inicio del pulso escalón se registra ruido electrónico proveniente de la descarga para la excitación del medio activo del resonador láser. El pulso láser con una anchura a media altura (FWHM) de 100 ns se emite $t_0=2,7 \mu s$ después seguido de una cola debida a la desexcitación del N_2 de la mezcla de gases del medio activo con una duración aproximada de $1.2 \mu s$. Este tipo de pulso limita en general la resolución de las medidas de tiempo de vuelo por lo que, cuando fue necesario, se utilizó una celda diseñada por el grupo LIDAR de la ULHM que eliminaba la cola⁸¹. En la Figura 3.2(d) se muestra el espectro de potencia de la señal del PDD (FFT-Fast Fourier Transform) observándose dos picos (24,4 y 36,2 MHz) correspondientes al ruido eléctrico generado por el láser. Similar ruido se observó en las señales de iones/electrones provenientes de las MCP empeorando la relación señal/ruido (S/R), dificultando el disparo de los equipos electrónicos y las medidas de conteo de iones/electrones mediante multiescala cuando las señales eran débiles. Con el fin de disminuir su influencia se instaló en láser en una jaula de Faraday y se aplicaron filtros de elimina banda entre 7 y 70 MHz.

Para la creación de electrones provenientes de una superficie metálica se optó comenzar con Ba policristalino (99.9998 % Aldrich Chemical) pulido mecánicamente y alojado en un sistema de vacío que permitía el estudio de un haz molecular con una superficie⁸². Generalmente, el área enfocada del láser sobre la muestra (spot) no superaba $0,05 \text{ cm}^2$ trabajando con incidencia rasante del haz láser. La muestra podía calentarse de forma resistiva hasta valores de 675K, pudiendo limpiar la muestra mediante bombardeo de iones de Ar de 5 keV (VG

ion gun Microtech Instruments modelo AG5000) antes de cada experimento. La limpieza de la muestra podía comprobarse mediante la detección de impurezas en la señal del TOFMS. No se detectó desorción de impurezas para fluencias del láser del orden de 4 J/cm^2 , las cuales se encontraban en el intervalo de trabajo.

Como adsorbato se trabajó con acrilonitrilo (ACN, 99+ % Aldrich Chemical) el cual es un líquido incoloro a temperatura ambiente y presión atmosférica. Las impurezas se eliminaban antes de los experimentos mediante ciclos de congelación-calentamiento en vacío y posterior análisis por cromatografía de gases y espectroscopía IR.

Como se ha indicado, se acopló un espectrómetro de masas lineal por tiempo de vuelo (TOFMS) para la detección tanto de iones como de electrones. El espectrómetro, con 50 cm de longitud total contaba para la detección de partículas con un par de multiplicadores microcanal (MCP, Comstock CP-625Cr50F) optimizado para la detección de iones negativos. La señal se adquiría en un osciloscopio de 500 MHz (Tektronix TDS 540) y finalmente era procesada y guardada en un pc. Cuando la relación (S/R) requería mayor resolución o discriminación, se usaba un amplificador multicanal (Stanford Research System) para la obtención de los espectros de tiempo de vuelo. Normalmente el promedio de 100 adquisiciones ofrecía una estadística aceptable.

3.3 SISTEMA EXPERIMENTAL LÁSER VISIBLE

La aplicación de altos voltajes extractores, que por un lado aumenta la eficiencia recolectora del espectrómetro y reduce los efectos de carga espacial, por otro genera distribuciones de energía con valores superiores a los reales. Por lo tanto, para eliminar los efectos de carga espacial es recomendable generar un reducido número de electrones por pulso láser (como indica la referencia⁸³ menos de 10^4 electrones por pulso) lo que obliga a la construcción de sistemas experimentales con gran eficiencia en la recolección de electrones de baja energía cinética (menos de 10 eV).

En el sistema experimental con luz visible se tuvo en cuenta los efectos indeseados encontrados en el sistema de infrarrojo a la vez que se aplicó parte de las condiciones experimentales del mismo: a) incidencia rasante del haz láser y polarización p para minimizar el calentamiento de la muestra y la fotoemisión del volumen, b) fluencias menores que en el sistema de infrarrojo para crear el menor número de electrones posible y por lo tanto efectos de carga espacial. Teniendo en cuenta (a) y (b), la única influencia posible en la distribución de electrones vendría, en principio, por la influencia del campo magnético terrestre o cualquier otro campo magnético extra. Se tomó un especial interés en la elección de los materiales estructurales de la campana y en general del entorno, con el fin de evitar campos magnéticos que pudieran influir en la trayectoria de los electrones de muy baja energía desde la muestra hasta el detector.

Los experimentos fueron llevados a cabo bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV) del orden de 10^{-10} mbar. La Figura 3.3 muestra esquemáticamente el montaje experimental. La campana de ultra alto vacío estaba formada por un cuerpo cilíndrico con un diámetro exterior de 460 mm y una altura de 258 mm. La campana disponía de un total de 20 bridas de acceso con tamaños variables, desde DN16CF las menores hasta DN150CF las mayores. Tanto el cuerpo central como sus tapas superior e inferior estaban mecanizadas en acero inoxidable AISI 310 mientras que las bridas se mecanizaron en AISI 316L, ya que ambos aceros presentan una menor permeabilidad magnética que el resto de su familia de aceros austeníticos. La campana, así como los analizadores de las posibles partículas productos, fueron el resultado de un diseño conjunto entre nuestro grupo y el Dr. Gustavo García (CIEMAT e IFF-CSIC) orientado a los experimentos en el área de ciencias de superficies inducidos por radiación láser. La mecanización se llevó a cabo en parte en los Talleres Generales del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), en los Talleres de Fusión del mismo centro, Talleres Generales de la Universidad Complutense de Madrid y el Taller Mecánico del Instituto Pluridisciplinar-UCM.

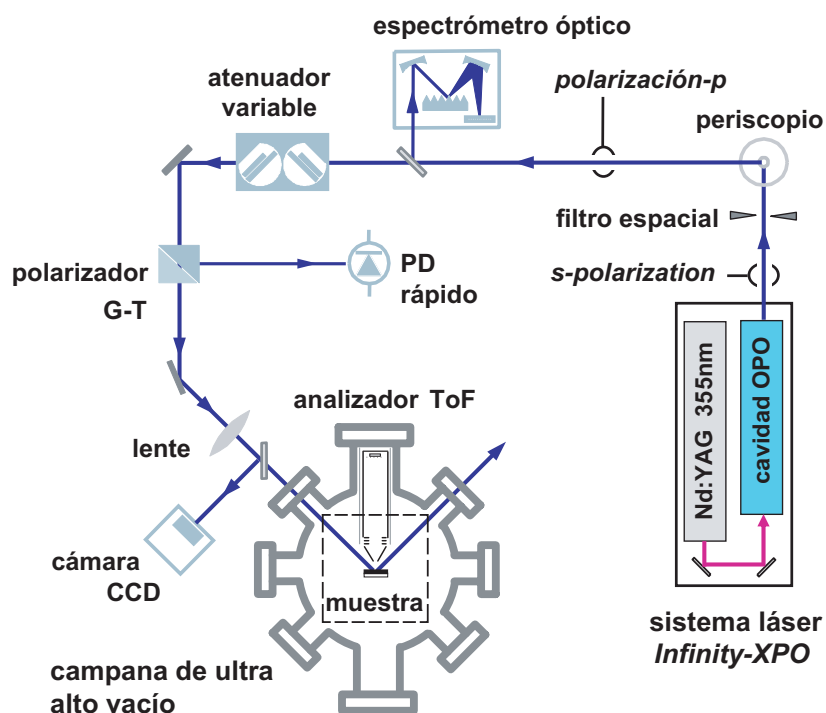


FIGURA 3.3: Esquema del montaje experimental para los experimentos de fotoemisión por luz visible. Se muestra el sistema láser y el camino óptico

La campana de vacío se diseñó de forma que la muestra ocupase el centro geométrico del cilindro de forma que al rotar pudiera enfrentarse a cada una de las 8 bridas dispuestas en el plano de simetría del cilindro. Dos bridas DN40CF dispuestas en la tapa inferior y dos dispuestas en la superior permitían que dos haces láser pudieran incidir simultáneamente en la muestra con ángulos de incidencia de 45° y 65° con respecto a la normal a la muestra.

Debido a un error en la ejecución del proyecto, el centro geométrico de la brida DN100CF superior en donde se debía instalar el portamuestras no coincidía con el centro geométrico de la campana de vacío, por lo que hubo que diseñar un clúster multipuertos en acero inoxidable AISI316L que contaba con 4 bridas auxiliares DN16CF

talladas y una central DN40CF desplazada 16 mm en una dirección 11° fuera del eje de la brida y con una altura de 128 mm para que la posición final de la muestra fuese la adecuada.

El proceso de limpieza de los componentes de la campana de ultra alto vacío (el despiece incluía, la campana, tapas ciegas, carretes, etc.) fue laborioso e incluyó (i) limpieza con jabón neutro (Extran MA02, VWR International) mediante cepillado tanto de las paredes internas, soldaduras, etc. (ii) limpieza posterior con disolución 10-20 % de ácido nítrico (≥ 65 % Sigma-Aldrich)(iii) enjuague con agua destilada y (iv) secado uniforme con pistola decapadora.

Dado el peso de la campana de vacío, superior a 150 kg sin aparataje, y la necesidad de mesas de óptica auxiliares, así como gran estabilidad, se optó por la instalación de una estructura de perfilería de aluminio de baja susceptibilidad magnética que evitaba la presencia de materiales imantables cerca de la campana de UHV. Se utilizaron más de 27 metros de perfil cuadrado autoensamblable de 60 mm (60x60L, Profi-Team) con los que se construyó la mesa del experimento que contaba con una estructura central reforzada con escuadras especiales (2B1878, Profi-Team), dos alas auxiliares para la instalación de instrumentos y una estructura inferior que permitía la instalación de una mesa óptica. Se dotó a la mesa de 6 pies antivibración de altura ajustable (Código RS688-206, Amidata) y 6 ruedas (1R1818, Profi-Team) que permitían el transporte por el laboratorio en caso de necesidad.

La tapa inferior de la campana de UHV se soldó al cuerpo de la misma, mientras que la superior era removible de forma que permitía el acceso al interior de la misma. Las bridas (macho y hembra) de la tapa superior de grandes dimensiones (562 mm de diámetro externo) se mecanizaron siguiendo las cotas de los sellos de Caburn-MDC WSF22-18F y WSF22-18M con un sello de cobre OFHC (libre de oxígeno, de alta conductividad) tipo hilo WGK-180. El peso del conjunto de la tapa superior (>50 kg) imposibilitaba su manejo manual sin correr el riesgo de dañar el filo del cierre WSF22-18M/F, por lo que se instaló un sistema de 6 bridas ancladas al forjado del laboratorio

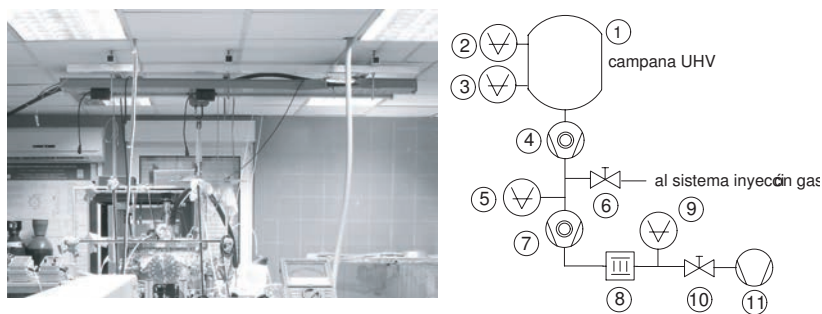


FIGURA 3.4: (Izquierda) Vista del sistema de grúa para la manipulación de la tapa superior de la campana de UHV. (Derecha) Sistema de vacío que incluye: (1) campana de UHV, (2 y 3) manómetros de presión, (4) bomba turbomolecular, (5) manómetro para control presión entre turbos, (6) llave de guillotina para aislar sistema de vacío e inyección (7) segunda bomba turbomolecular, (8) trampa zeolitas, (9) manómetro control presión, (10) llave y (11) bomba rotatoria.

(Código RS 291-127, carga máxima 300 kg, Amidata) que sostenían un enrejado de tubos cuadrados de aluminio sobre los que se atornilló un perfil de doble T de aluminio (Alu-Stock). Sobre dicho perfil se instaló un carro manual con rodamientos (80 063, 500 kg, Amenábar) que permitía el desplazamiento del conjunto sobre el perfil de doble T. Un sistema de polea doble de alpinismo (Tandem P21, carga máxima 5 kN, Petzl) se fijaba a la tapa mediante un par de mosquetones (William, Petzl) que se abrazaban a un par de anillas de anclaje atornilladas en la tapa. Dicho sistema permitía a dos personas sin mucho esfuerzo levantar y retirar la tapa superior sin riesgo. La Figura 3.4 (fotografía de la izquierda) muestra el aspecto general del montaje para la manipulación de la tapa superior de la campana de UHV.

El vacío se obtenía mediante el bombeo de dos bombas turbomoleculares TW300H, Leybold, con velocidad de bombeo de 220 ls^{-1} , y TPU 240H, Pfeiffer-Balzers, con velocidad de bombeo de 200 ls^{-1} conectadas en serie. Este esquema de disposición en serie mejoraba sensiblemente la presión base y aislaba el sistema de las impurezas, fundamentalmente hidrocarburos, provenientes de las etapas de vacío previo. La Figura 3.4 (derecha) muestra el esquema del sistema de vacío siguiendo los símbolos para los elementos de vacío propuestos

por Delchar⁸⁴. La campana de UHV (1) se bombeaba con la bomba turbomoleculares Leybold TW300H, a la cual se le instaló a la salida una T, que conectaba por un lado el sistema de inyección de gas a través de una llave (6) modelo 01032-CE01, mini gate valve, DN40CF, VAT y por el otro a la segunda turbomolecular de bombeo (7) TPU 240H. Esta segunda turbomolecular tenía conectada a su entrada un detector de presión tipo penning (5) (modelo PTR90, Oerlikon Leybold Vacuum) lo suficientemente alejado de la campana de UHV como para evitar influir en las sensibles mediciones de los electrones de baja energía. Abriendo la llave de paso (6), la segunda turbomolecular podía evacuar de manera rápida y eficiente el sistema de inyección de gas sin afectar a la campana de UHV (1). El vacío primario de (7) se generaba mediante una bomba rotatoria (11) modelo Duo 016B Pfeiffer-Balzers (20 m³/h), que llevaba conectada una llave de paso (10) (NW25, ref. L6280302, válvula alto vacío aluminio, Varian) en su entrada y una trampa de zeolitas (8) FTMA-4-1002-NWB, Norcal entre la turbomolecular y la rotatoria para evitar reflujo de hidrocarburos.

Con la llave (10) cerrada se encendía la bomba rotatoria (11) hasta que hubiese adquirido la temperatura de trabajo correcta, tras lo cual se abría poco a poco la llave (10). Un detector de presión tipo termopar (2) (modelo 0531, Varian) instalado en la campana de UHV controlaba la presión en la misma hasta que era inferior a 10 mTorr. En ese momento se encendía la bomba turbomolecular (7) que hacía vacío a través de la (4). Este nuevo proceso se monitorizaba con el detector tipo penning (5) hasta que la presión medida en éste entraba en el régimen de 10⁻⁷ mbar. Finalmente se encendía la bomba turbomolecular (4) para alcanzar presiones en el rango de 10⁻¹⁰ mbar en la campana de UHV controlándose finalmente la presión con un sensor de ionización (3) modelo UHV-24, Varian. En caso de parada de sistema de vacío para trabajos de mantenimiento o de instalación, se venteara de forma controlada con gas Ar, burbujeándolo a través de un frasco lavador de gases Drechsel con glicerina líquida. El final del burbujeo del Ar en la glicerina indicaba que la presión de (1) se había igualado a la atmosférica. De esta forma se podía, en el caso de perio-

dos de parada del sistema, dejar sellado bajo atmósfera de Ar, evitando humedad y la adsorción de N_2 , hecho que mejoraba sustancialmente la presión final.

Para el calentamiento/desgasificación de la campana de UHV, se construyó un horno, que cumpliera una doble función: calentar de manera homogénea la campana de vacío y evitar que la temperatura del laboratorio se viera afectada. Para ello se revistió con doble pared: la interna con paneles de lana de roca con lámina de aluminio (ancho 60 cm, Firerock) y la externa con láminas reflectantes (Bricoreflex). Se dotó al horno de tres resistencias industriales (2000W el conjunto de las tres) y de un ventilador para evitar zonas con calentamiento excesivo. Se instalaron en la campana de UHV tres cintas calefactoras (tipo MB, Hemi Heating) que abrazaban el sistema, manteniendo la tensión mediante muelles. Finalmente, dada la mala conductividad del calor del acero inoxidable, se cubría todo el sistema con láminas de aluminio (100 micras espesor, Alcoa) para repartir el calor, controlando la temperatura de las zonas más sensibles mediante varios termopares.

La Figura 3.5 muestra un esquema en el que se ofrece una vista general de la campana de UHV con la instrumentación. Los experimentos del sistema ACN/Cu(100) se desarrollaron a temperatura ambiente. Antes de exponer la superficie de Cu(100) al ACN, ésta se limpiaba siguiendo los procedimientos estándar en el caso de Cu. Dicho procedimiento incluía el calentamiento por bombardeo electrónico de la cara opuesta de la muestra y posterior bombardeo iónico mediante un cañón de iones de Argon (Vacuum Generators AG5000), mientras se monitorizaba la composición del gas residual mediante un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo (VG SX300). El análisis de los electrones se realizaba mediante un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TOFMS) y mediante un analizador de electrones hemisférico, ambos de diseño propio. El TOFMS contaba con una longitud $L_{TOF}=30$ cm y se basaba en el usado en el sistema de infrarrojo⁸⁵ para la detección de fragmentos CN^- generados tras la irradiación láser del ACN sobre Cu policristalino, con ciertas modificaciones para mejorar su eficiencia en la recolección y análisis de electrones en vez de iones.

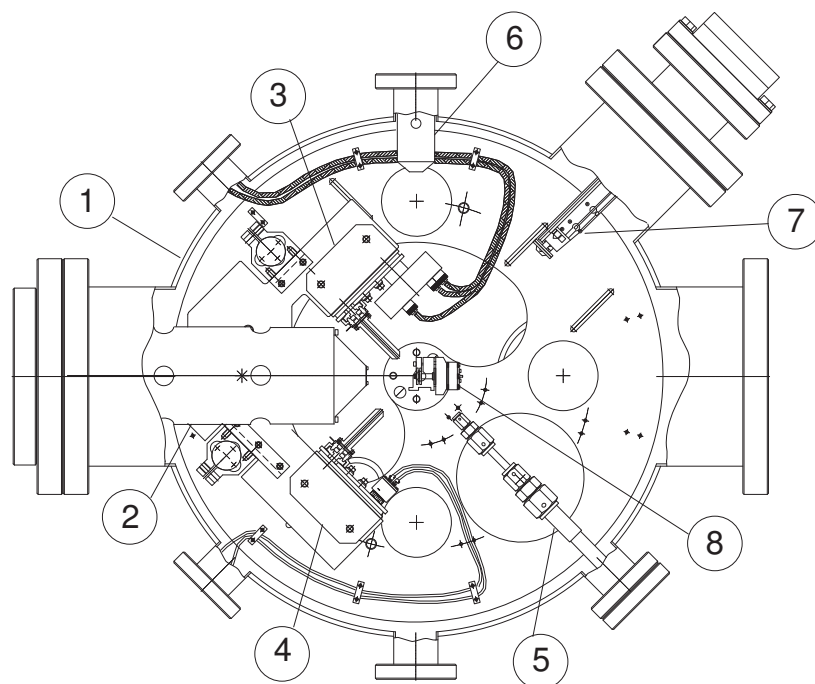


FIGURA 3.5: Vista general de la campana de UHV (1) en donde se puede apreciar (2) el espectrómetro por tiempo de vuelo para electrones, (3) analizador, (4) monocrómador de electrones, (5) apertura de inyección de gases, (6) cañón de iones de Argón y (7) cuadrupolo. El portamuestras (8) se sitúa en el centro geométrico de la campana.

La Figura 3.6 muestra una vista general del sistema experimental en el cual se puede apreciar la campana de UHV anclada sobre la periferia modular de aluminio. El sistema láser incluía un láser Nd:YAG con la salida triplicada en frecuencia, $\lambda_{salida}=355$ nm que bombeaba a un oscilador óptico paramétrico (OPO, Coherent Infinity-XPO), el cual podía ser sintonizado de manera continua en el rango visible (para el modo de trabajo señal) entre 420 a 650 nm (energías por fotón equivalentes a un rango $h\nu=2,95$ a $1,91$ eV). Este sistema láser sintonizable ofrecía pulsos con anchura temporal ≈ 3 ns con velocidades de repetición variables entre 0,1 y 30Hz. En general, todos los experimentos se realizaron con velocidades de repetición de 10Hz y en-

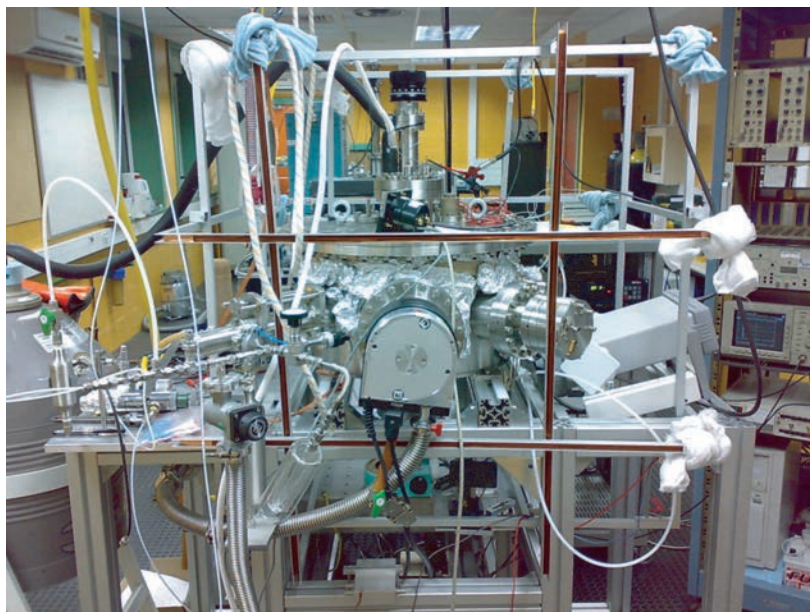


FIGURA 3.6: Vista general del experimento de 2PPE desde el lado de la campana de UHV. En primer término se aprecia la propia campana de UHV, así como el sistema de vacío, el sistema de inyección de gas y las bobinas Helmholtz.

ergías por pulso $E_p=1 \rightarrow 15$ mJ. Dadas estas velocidades de repetición se desechó la posibilidad de utilizar técnicas de conteo de electrones (por ejemplo análisis multiescala), dada la baja velocidad de repetición del láser y la posibilidad de apilamiento en la detección de la señal electrónica. Por lo tanto se optó por el uso del osciloscopio para la digitalización y almacenamiento de los espectros. La estructura espacial del pulso contaba con la particularidad de ser una distribución transversal tipo sombrero de copa o *hat top profile*, que ofrecía un área de densidad de potencia sobre la superficie homogénea. La Figura 3.7 ofrece una vista del experimento desde el lado opuesto a la Figura 3.6 y permite apreciar en primer término el sistema láser.

La polarización de salida del láser era *s*, por lo que, para poder contar con la polarización *p* sobre la muestra se instaló un periscopio de 90° a la salida del láser, incrementando la pureza de la polarización

hasta $1:1 \cdot 10^5$ incluyendo un polarizador Glan-Taylor (Thorlabs GL5) en el camino óptico. La gran divergencia del haz láser a la salida del OPO hacía imposible su correcta focalización sobre la muestra al final del camino óptico, por lo que ésta se redujo en gran medida instalando un telescopio galileano. Una reflexión sobre una lámina de cuarzo servía para monitorizar varios parámetros del pulso láser durante los experimentos con el fin de garantizar su calidad. Para la medida de la energía del pulso láser se usaba un detector piroeléctrico (Gentec, ED-200A), para medir la longitud de onda un espectrómetro óptico compacto (Ocean Optics USB-4000) y para monitorizar el perfil temporal del pulso láser se usó un fotodiodo rápido (Centronics AEPX65). Este fotodiodo rápido era además usado para definir el cero (trigger) temporal del experimento con el fin de pulsar la electrónica.

Para evitar efectos de carga espacial en la muestra, la energía del pulso láser se reducía órdenes de magnitud mediante un atenuador variable (Newport M-935-5-OPT) de forma que la densidad de potencia sobre la muestra no excediese $\approx 1 \times 10^5 \text{ W cm}^{-2}$.

El ángulo de incidencia del haz láser con respecto a la normal de la muestra era de 45° , enfocándose el haz sobre la misma mediante una lente acromática de longitud focal $f=300 \text{ mm}$. Tras la lente acromática, se interpuso una lámina de cuarzo, de forma que un segundo haz de poca intensidad se focalizase sobre una cámara CCD dispuesta a la misma distancia que la muestra, con el fin de evaluar el tamaño del spot sobre la superficie. Dicho spot se ajustó a un diámetro de $\approx 0,3 \text{ mm}$.

El conjunto cañón-monocromador de electrones se encontraba dispuesto en una placa atornillada a un sistema de plato-contraplato que les permitía girar alrededor de la muestra. El plato, permitía la colocación correcta del conjunto cañón-monocromador, así como la fijación del cableado dentro de la campana de UHV. Se practicaron varios vaciados al plato con el fin de reducir su peso.

El diseño del sistema plato-contraplato (se muestra un esquema en la Figura 3.8, izquierda) se basó en el propuesto por W. Stoecker y K.H. Rieder⁸⁶. En nuestro sistema de UHV, se instaló un con-

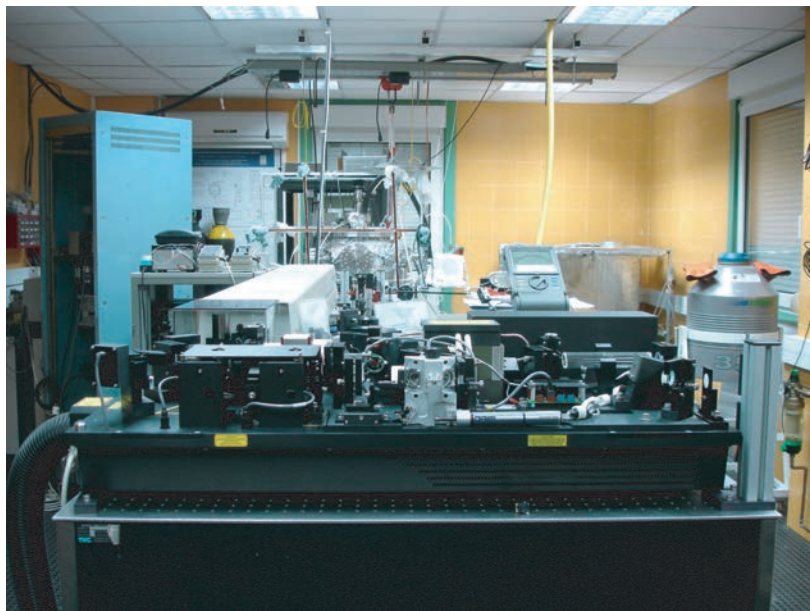
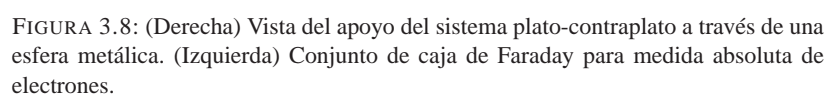


FIGURA 3.7: Vista general del experimento de 2PPE desde el lado del sistema láser. En primer término se aprecia el láser de Nd:YAG, así como el OPO.

traplato fabricado en acero AISI316L (Alinox S.A.) en los Talleres del SEGAINVEX de la Universidad Autónoma de Madrid, talleres en donde se fabricó también el plato con el mismo tipo de acero. En el contraplato atornillado en la tapa inferior de la campana de UHV, con forma de anillo, se mecanió una ranura en forma de V con un ángulo de 60° y un pulido a espejo. Sobre la ranura se depositaron tres esferas de carburo de tungsteno de 10 mm de diámetro y pulido brillante (Marcoa, Suministros Industriales) dispuestas a 120° . El uso de tres esferas, minimizaba la fricción y definía el plano de rotación en tres puntos. El plato, se dispuso concéntrico sobre el contraplato y apoyado sobre las esferas de carburo; en el punto de contacto plato-esfera se mecanizó un pulido a espejo. El plato se atornilló en su eje a un collarín conectado a un actuador rotatorio (RD93, Thermo Vacuum generators) a través de una junta de acoplamiento de fuelle de níquel (748-257, RS-Amidata) que evitaba estrés mecánico al conjunto en caso de desalineamiento.



Los sistemas de detección y análisis empleados requirieron la instalación de una tierra independiente de la de la red del laboratorio. Para ello se diseñó una tierra compuesta por tres picas de 1,5m de largo y 15mm de diámetro de acero recubierto de una chapa de cobre electrolítico, dispuestas en forma de triángulo equilátero a 5m de distancia entre picas. La calidad del terreno (zona umbría, con césped, con riego contínuo) y del diseño de la tierra aseguró una tierra de calidad, con resistencia de $0,4 \Omega$ (comprobador de resistencia de tierra 1623-GEO, Fluke).

El sistema experimental contaba con un analizador hemisférico de electrones de diseño propio. Dicho analizador permitió estudiar la influencia de los campos magnéticos residuales en la señal electrónica así como realizar parte de los experimentos, en concreto las medidas de función trabajo de los substratos. La detección se realizaba en un detector microcanal a cuyo ánodo se conectaba un preamplificador sensible a carga de diseño propio. La salida del preamplificador se conectaba a un amplificador (Stanford Research Systems, modelo SR445) integrándose y promediándose el pulso de electrones mediante un promediador/integrador boxcar (Stanford Research Systems, modelo SR250). Las rampas de voltaje de las esferas del analizador de electrones se creaban mediante un generador de funciones (Agilent, modelo 33250A, 80MHz) que, en el caso de trabajar con voltajes

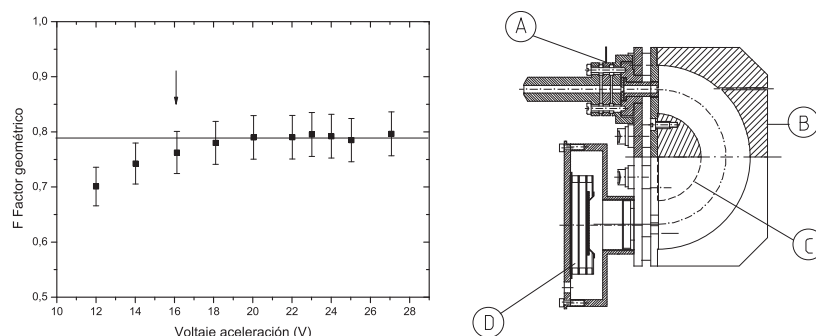


FIGURA 3.9: En la gráfica de la izquierda se aprecia el comportamiento del factor geométrico del analizador de electrones frente a la energía cinética (voltaje de aceleración) de los electrones incidentes. A la derecha se muestra un dibujo del analizador y sus partes principales: lente Einzel (A), esferas exterior e interior (B y C) y detector tipo placas microcanal (D).

de aceleración superiores a 15 voltios, controlaba a una fuente de alta tensión (CMTE 3103D). Mediante este montaje se podían crear rampas de milivoltios montadas sobre centenares de voltios. La señal de electrones ya promediada del boxcar junto con el valor de la rampa de voltaje del analizador se monitorizaban simultáneamente en el osciloscopio (LeCroy, LC334AM, 500MHz) con la escala de tiempos fijada en decenas de segundos. La adquisición de un espectro podía durar entre aproximadamente 1.5 y 15 minutos dependiendo del tipo de experimento.

Para poder obtener resultados en los que se muestra la variación de la emisión con la longitud de onda del láser, se desarrolló un programa de ordenador (Acquire, C++) que gestionaba a su vez el software de control del OPO, de forma que se iba consecutivamente variando la longitud de onda del láser y adquiriendo el espectro de electrones. Bajo estas condiciones se adquirirían con cierta rapidez (1,5 minutos por espectro) muchos espectros con pocos promedios.

El análisis de la señal electrónica se llevó a cabo con un analizador de electrones hemisférico de 180° de diseño propio. El analizador construido en duraluminio (ver Figura 3.9) constaba básicamente de una esfera interior $R_1=16$ mm, una exterior $R_2=34$ mm, una lente Einzel a

la entrada y un detector multiplicador de electrones de 2 etapas (placas microcanal, Topag MCP-MA25/2). Se realizaron las siguientes medidas y estimaciones antes de comenzar a trabajar en el sistema de luz visible:

i. Para estimar la influencia del campo magnético terrestre instalamos en la entrada del analizador un pequeño cañón de electrones aislado eléctricamente del analizador, de modo que podíamos montar el filamento del cañón sobre cierto voltaje acelerador V . A la salida instalamos una caja de Faraday con diseño *en cono* (Figura 3.8, derecha) para mejorar sus prestaciones⁸⁷ midiéndose la corriente en el ánodo de la caja de Faraday mediante un electrómetro (Keithley, modelo 610CR). Para un analizador hemisférico tenemos que la energía de paso entre las esferas se puede escribir como⁸⁸

$$E_0 = \frac{e\Delta V}{F} \quad (3.1)$$

siendo ΔV la diferencia de voltaje aplicado entre las esferas y F el factor geométrico del analizador que se define como:

$$F = \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \quad (3.2)$$

con un valor teórico para $F=0.6$ ⁸⁸. Dado que no siempre el valor teórico del factor geométrico coincide con su valor real (tanto por efectos de borde en los electrodos del analizador, como por posibles efectos de carga espacial) se realizaron diversas medidas de las corrientes transmitidas dentro del analizador.

En la figura 3.9 se presenta la medida experimental de F en función de la energía cinética a la entrada del analizador. Para energías cinéticas superiores a 16 eV se obtuvo un valor constante para el factor geométrico de $F=0.788$, mientras que el valor de F disminuía para electrones con energía cinética menor a 16 eV. Por lo tanto, $E_{kin} \approx 16$ eV, será el umbral de energía cinética de los electrones, por debajo del cual, será necesario acelerarlos para su correcto estudio en el analizador de electrones. Para poder trabajar a energías menores, se

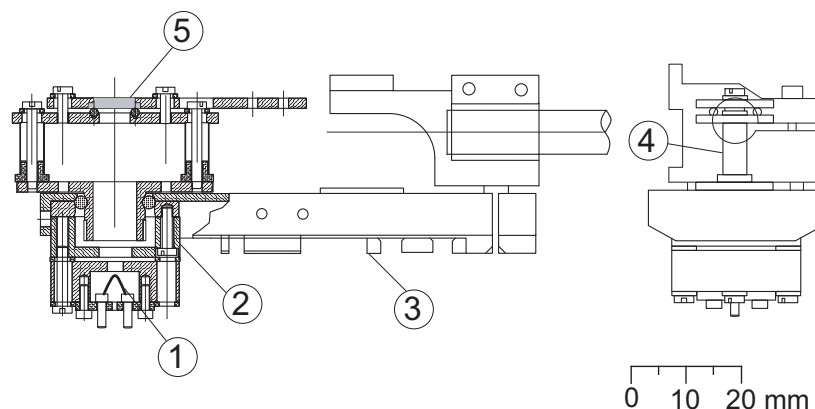


FIGURA 3.10: Vista general del portamuestras Vacumm Generators-SH1 y sección de las modificaciones añadidas. Entre otras se puede enumerar: (1) cañón de electrones pulsado, (2) sistema lentes Einzel para un enfoque correcto sobre la muestra, (3) cuerpo del portamuestras comercial SH1, (4) sistema de aislamiento térmico de la muestra y (5) muestra.

instalaron tres pares de bobinas Helmholtz interpenetradas entre sí y dispuestas en los tres ejes.

Para obtener un calentamiento controlado de la muestra se optó por implementar una solución original. El calentamiento se realizaba mediante bombardeo electrónico pulsado en la cara opuesta de la de trabajo. Se modificó un portamuestras comercial (Vacuum Generators, SH1) mejorando el aislamiento térmico de la muestra e instalando un pequeño cañón de electrones pulsado. Los electrones impactaban la muestra con una energía cinética de 1 keV al montar el filamento del cañón sobre 1 kV. Se diseñó y fabricó una fuente de alimentación expresada de 100 mA y 1 kV para alimentar el filamento del cañón de electrones. Dicha fuente podía montarse sobre un alto voltaje de hasta 1 kV proveniente de una fuente de alto voltaje (SRS, modelo PS350) y controlar su salida mediante un variac. El hecho de aplicar el alto voltaje al filamento en vez de la muestra ofrece la ventaja de poder trabajar con la muestra a tierra y poder medir durante el proceso de calentamiento de la misma. La velocidad de repetición del pulso era del orden de 1 kHz controlándose la temperatura del monocristal Cu(100)

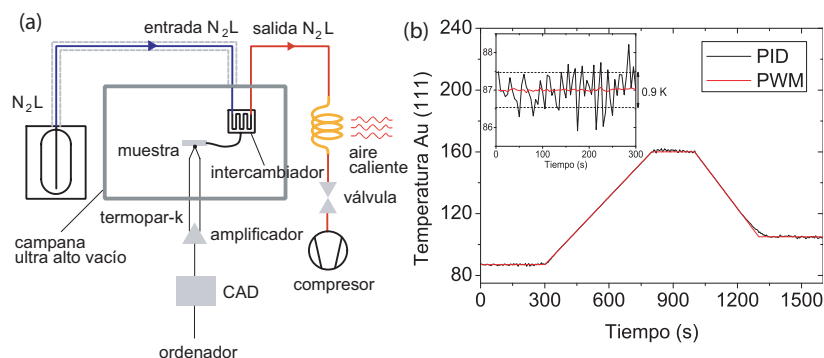


FIGURA 3.11: (a) Esquema del sistema de enfriamiento de la muestra. Entre los elementos se incluye un Dewar con LN_2 , tubo de entrada califugado, intercambiador dentro de la campana de UHV, termopar tipo-k+amplificador y sistema de adquisición y sistema de impulsión de LN_2 mediante una bomba de membrana. (b) Rampas de calentamiento/enfriamiento de la muestra de Au(111) mediante un control tipo PID (trazo en negro) y un control basado en PWM (trazo en rojo).

o Au(111) mediante el ajuste de la anchura del pulso de electrones o PWM (Pulse With Modulation). Este tipo de calentamiento permite un control mayor de la temperatura de la muestra en comparación con los tradicionales métodos de control basados en controladores tipo proporcional-integral-derivativo (PID). La Figura 3.10 muestra el portamuestras modificado así como los principales elementos del mismo.

En los sistemas $H_2O/Au(111)$ y $D_2O/Au(111)$ se necesitaba trabajar en valores de temperatura de la superficie cercanos a la temperatura del LN_2 , es decir, 77K. Para ello se decidió diseñar un sistema de enfriamiento por LN_2 compatible con el portamuestras comercial (Vacumm Generators, SH1) pero más eficiente que el comercial de VG (modelo ZLNHX) que tan sólo permitía bajar la temperatura de la muestra hasta 113K. La Figura 3.11(a) muestra el esquema general del sistema de enfriamiento de diseño propio que permitía bajar la temperatura de la muestra por debajo de 90K. El sistema contaba con: un Dewar para N_2 líquido de 25 litros de capacidad, un tubo califugado para el trasvase desde el Dewar a la entrada de la campana de UHV, un tubo de salida del sistema conectado a un arrollamiento de cobre enfrentado a un ca-

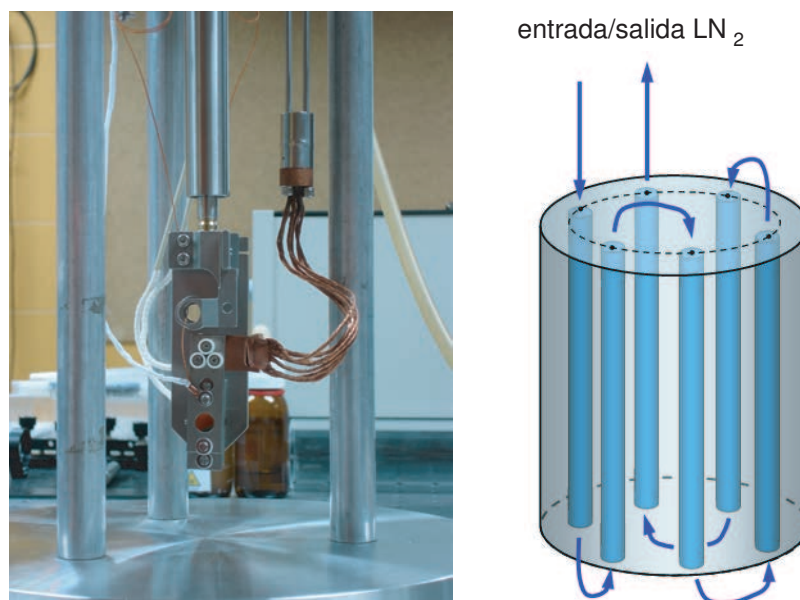


FIGURA 3.12: Derecha: vista del portamuestras modificado. En la fotografía se puede apreciar el intercambiador. Izquierda: esquema del trayecto del LN₂ dentro del intercambiador.

lentador de aire forzado, una llave de aguja y una bomba de diafragma. La llave de aguja controlaba el caudal total de N₂ líquido. La Figura 3.11(a) muestra una serie de rampas de control de la temperatura de la muestra. Como puede observarse, el sistema alcanzaba la temperatura límite inferior de 87 K. El sistema de control por PWM tal y como muestra la figura insertada en la Figura 3.11(b) permitía un control de la temperatura de 0,05K mientras que el control por PID se acercaba a 1K, es decir un orden de magnitud.

El elemento clave del sistema de enfriamiento era el intercambiador que consistía en un cilindro hueco de acero inoxidable alojado dentro de la campana de UHV y que permitía múltiples pasos del nitrógeno líquido por él antes de abandonar el sistema. El intercambiador poseía varias trenzas soldadas de cobre libre de oxígeno y alta conductividad (OFHC) que finalmente se conectaban a un dedo frío

en contacto con la muestra. El sistema contaba con un termopar tipo k conectado a un amplificador de diseño propio alimentado con una fuente $\pm 5V$ contruida ex profeso. La Figura 3.12 muestra a la derecha una fotografía del portamuestras modificado, pudiéndose identificar las 6 trenzas de Cu (OFHC) y el intercambiador. La misma Figura muestra un esquema a la derecha que muestra el camino del LN_2 dentro del intercambiador.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 CATÁLISIS LÁSER DE ACN SOBRE Cu Y Ba POLICRISTALINOS

Cualquier espectro de emisión multifotónica (EMF) de electrones generado sobre un metal con pulsos de excitación láser mayores a picosegundos provoca (en principio) un calentamiento extra de la muestra con su consiguiente influencia en la distribución inicial de estados.

La teoría de Fowler-Dubridge⁸⁹ tiene en cuenta el efecto de la temperatura del sólido y su influencia en la distribución de Fermi-Dirac hacia mayores energías de forma que es posible la emisión electrónica con menos fotones que los requeridos teóricamente para la emisión a 0 K. Según esta teoría, la fotocorriente creada al incidir una intensidad I de luz sobre un metal, se interpreta como la suma de fotocorrientes de distintos órdenes:

$$J = \sum_{n=0}^{\infty} J_n \quad (4.1)$$

en donde cada n-ésima fotocorriente se define como

$$J_n(I, T) = C_n (e/h\nu)^n A I^n (1 - R)^n T^2 F \left[\frac{nh\nu - \phi}{k_B T} \right] \quad (4.2)$$

La corriente J_0 se interpreta como emisión termoiónica, J_1 como fotoemisión producto de la absorción de un fotón y en general J_n como EMF de n fotones. En la ecuación (4.2) C_n es una constante, R es el coeficiente de reflectividad [por lo que $(1 - R)I$ se corresponderá con la intensidad absorbida por la superficie], A es el coeficiente de Richardson teórico ($A=120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$), $h\nu$ es la energía por fotón, k_B la constante de Boltzmann, e la carga del electrón, T la temperatura de la muestra y F es la llamada función de Fowler definida como:

$$F(x) = \begin{cases} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{e^{mx}}{m^2} & x \leq 0 \\ \frac{\pi^2}{6} + \frac{x^2}{2} + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{e^{-mx}}{m^2} & x > 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

En los casos en los que la emisión de electrones sea producto del calentamiento del metal $n=0$ y para valores de ϕ típicos de un metal de transición tenemos que $F(x) \approx e^x$ por lo que la expresión (4.2) se reduce a:

$$J_0(T) = C_0 A T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

que es la conocida ecuación de Richardson-Dushman para emisión termoiónica.

Para estimar el incremento de temperatura asociado a la incidencia del pulso láser, se calculó la variación de la temperatura de la muestra de Cu policristalino. Para ello se optó por considerar el problema del calentamiento del sólido como unidimensional y el pulso temporal del láser como cuadrado tal y como se propone en la referencia⁹⁰. Una situación más cercana a la realidad asemeja el pulso temporal láser a una función triangular⁹¹ obteniendo un resultado (temperatura máxima) un 25 % inferior al caso en el que se considera el pulso cuadrado. En nuestro caso se optó por utilizar el pulso temporal láser real (sin

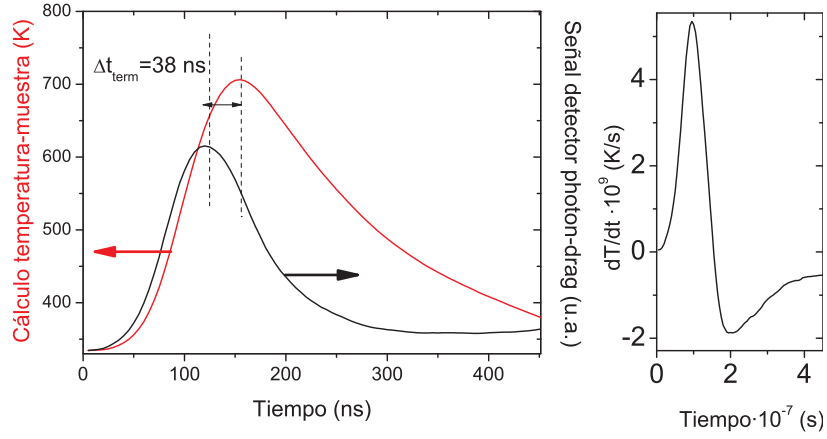


FIGURA 4.1: Cálculo de la evolución temporal de la temperatura superficial (trazo en rojo). Se obtiene una temperatura máxima de 710K unos 156 ns después de la llegada del pulso láser y un retraso de unos 38 ns frente al máximo del pulso láser incidente (en trazo negro se muestra la señal del PDD). En inserto muestra la velocidad de calentamiento de la superficie.

aproximación) en el cálculo de la temperatura. El aumento de la temperatura de la superficie se comporta temporalmente en la forma:

$$\Delta T(t) = \frac{F_0}{K} \sqrt{\frac{\kappa}{\pi}} \int_0^t A(t-\tau) \tau^{1/2} d\tau \quad (4.5)$$

en donde $A(t)$ es el perfil temporal del pulso láser normalizado, F_0 es la densidad de potencia máxima absorbida, K la conductividad térmica del Cu ($3,85 \text{ W/cm K}$)⁹², κ la difusividad térmica ($1,12 \text{ cm}^2/\text{s}$)⁹². Medidas de reflectividad del pulso láser en idénticas condiciones a las experimentales (ángulo de incidencia de 45°) indicaron que la superficie de cobre policristalino absorbía un 22 % de la radiación IR incidente. Bajo estas condiciones se estimó un calentamiento máximo de la muestra de $T_{max}=710\text{K}$ ⁸⁵ temperatura para la cual es factible la termoemisión para el Cu. La Figura 4.1 muestra el pulso láser en negro (señal del detector PDD) y la simulación del calentamiento en color rojo. Como se aprecia existe un retraso temporal de $t_{term}=38 \text{ ns}$ debido

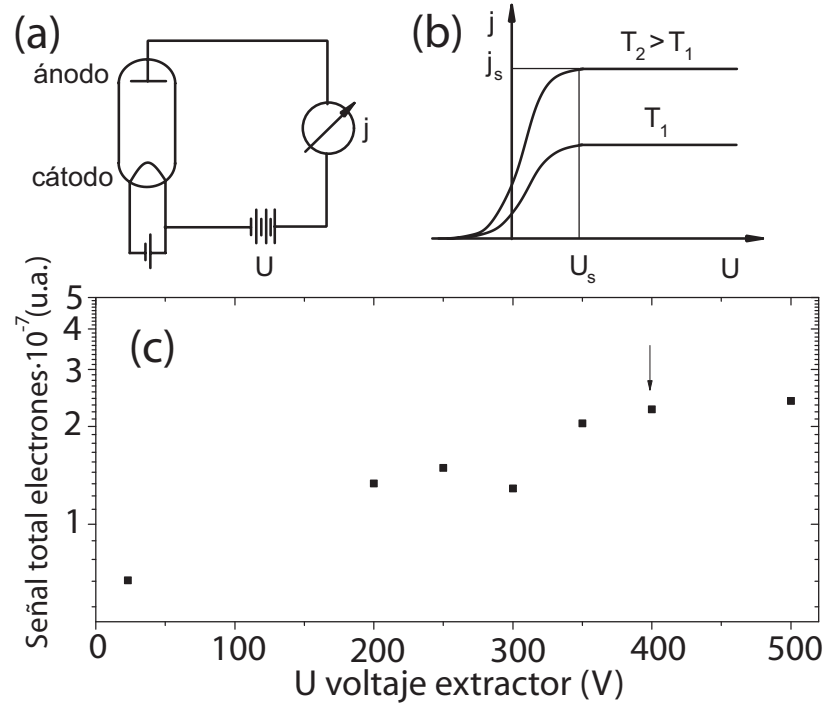


FIGURA 4.2: (a) muestra un diagrama con cierta similitud con el montaje experimental. Un cátodo emite una corriente j de electrones térmicos acelerados hasta $+U$ voltios por el ánodo. (b) Para cada temperatura T_i del cátodo existe un voltaje $+U_s$ para el cual la corriente se satura. (c) Medidas en el sistema experimental de señal total generado mediante pulsos láser de mIR en Cu policristalino frente al voltaje extractor. La flecha indica la corriente de saturación.

a la inercia térmica de la muestra. El inserto muestra la velocidad de calentamiento superficial con un valor máximo de $5 \cdot 10^9$ K/s.

Durante los experimentos la fluencia máxima de trabajo fue 6 J/cm^2 . Experimentos de ablación de cobre medidas mediante microbalanza de cuarzo y generadas con láser de excímero⁹³, sitúan el límite inferior de ablación (profundidad de ablación $< 0,2 \text{ nm}$) en una fluencia incidente de $0,4 \text{ J/cm}^2$ para pulsos láser de 6 ns (FWHM), es decir unos 66 MW/cm^2 . En nuestro caso se trabajó siempre con densidades de potencia inferiores a 60 MW/cm^2 . Hay que tener en cuenta la mayor

reflectividad en general de los metales frente a radiación del infrarojo medio (mIR) frente a ultravioleta (UV).

Para las longitudes de onda de trabajo de un láser de CO₂ con emisión entre 9,3 y 10,8 μm obtendremos energías por fotón cercanas a 0,12 eV. Es decir, sería necesaria la absorción de unos 40 fotones para la emisión electrónica para un metal típico de transición si el proceso fuese de fotoemisión lineal (corriente J_1). Este proceso es muy poco probable por lo que en general la emisión será térmica.

La Figura 4.2(a) muestra en forma de diagrama un montaje experimental conceptualmente similar al experimento. Una corriente térmica es generada en un filamento (cátodo) de forma que, aplicando un voltaje extractor positivo U al electrodo extractor (ánodo), se recoge en éste la corriente emitida por el cátodo j . En este sentido su funcionamiento es muy similar a un diodo. La emisión de electrones térmicos se ve fuertemente influido por efectos de carga espacial que reducen la corriente total (incluso pueden llegar a inhibirla). Además bajo el régimen de carga espacial la ecuación de Richardson-Dushman no será, en general, aplicable. Para reducir este efecto, se debe aplicar voltajes extractores mayores U llegándose (Figura 4.3(b)), para una temperatura dada del filamento, a una corriente de saturación j_s . En la Figura 4.3(c) se observa el comportamiento de la señal electrónica total frente al voltaje extractor. Para voltajes extractores inferiores a +400 V se observan efectos de carga espacial por lo que se decidió trabajar con +500 V como voltaje extractor.

La Figura 4.3 muestra un espectro típico de TOF de electrones obtenidos mediante pulsos láser de IR (10.6 μm) sobre Cu policristalino con incidencia del haz láser de 45° con respecto a la normal a la superficie. Como se observa, existe un retraso temporal del pulso de emisión electrónica con respecto al pulso láser de $\Delta t=277$ ns que comprende a t_{term} (inercia térmica de la muestra mostrada en la Figura 4.1) y $t^{tof}=243$ ns el tiempo de vuelo de los electrones desde la superficie hasta el detector. En la señal de electrones (en color azul) se observa claramente la cola correspondiente a la cola de N₂ del pulso láser. Tanto para las medidas realizadas con IR cercano (1064 nm) y medio

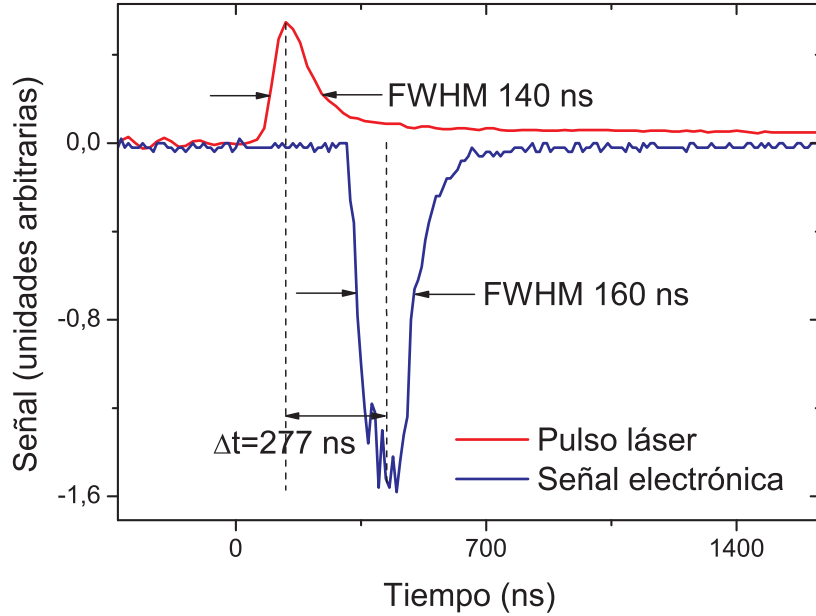


FIGURA 4.3: Señal de electrones (en azul) en función del tiempo. Se muestra también la señal del detector PDD (en rojo).

($10.6 \mu\text{m}$) se observó que la señal de electrones aparecía tras irradiar la superficie decenas de veces que se corresponde con un calentamiento de la muestra.

Para caracterizar los espectros de emisión termoiónica (corriente J_0) y distinguirlos de la fotoemisión (corrientes J_n) se decidió estudiar el espectro de energías generado por pulsos láser IR de la línea de emisión 10P32 ($10.6 \mu\text{m}$) y polarización s comprobándose su comportamiento térmico mediante el estudio de la señal electrónica frente a la fluencia del pulso láser. Se realizó el mismo estudio tanto sobre Cu como sobre Ba policristalinos obteniendo resultados similares.

En la Figura 4.4 se aprecia como la señal integrada de electrones se comporta según la predicción de la ecuación de Richardson-Dushman (ecuación 4.4) para emisión termoiónica (línea continua), ecuación que coincide con el término para $n=0$ de la corriente J_n (ecuación 4.2). Para realizar el ajuste se asumió una relación funcional lineal entre

4.1. CATÁLISIS LÁSER DE ACN SOBRE Cu Y Ba POLICRISTALINOS 61

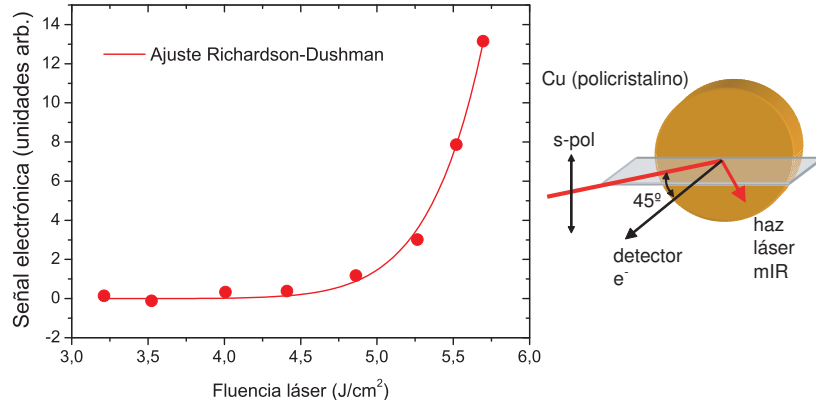


FIGURA 4.4: Comportamiento de la señal electrónica frente a la fluencia para pulsos láser mIR y polarización s. La línea continua sigue la ecuación de Richardson-Dushman (J_0) (ecuación 4.4).

la temperatura máxima T_{max} alcanzada en la superficie y la potencia máxima absorbida F_0 de la forma:

$$T_{max} = F_0 \beta \quad (4.6)$$

en donde β es el parámetro a ajustar y F_0 el valor usado anteriormente (ecuación 4.5). Para este ajuste se deduce para un valor de fluencia láser incidente de 5.7 J/cm^2 un valor de temperatura de la superficie de 709°C en acuerdo con el valor teórico hallado previamente.

El estudio de los procesos catalíticos de transferencia de carga en superficie hacía indispensable el conocimiento de las energías cinéticas de los termoelectrones emitidos por las distintas superficies. Este dato no era fácilmente deducible de los espectros de TOF ni las condiciones de extracción favorecían su cálculo. Por ello, como se detalló en el capítulo de montaje experimental, se decidió modificar la extracción de los electrones incorporando un analizador de energía a la entrada del espectrómetro de masas. Se comenzó a trabajar con campos de extracción muy bajos (inferiores a 10 V/cm), incidencia rasante (80°

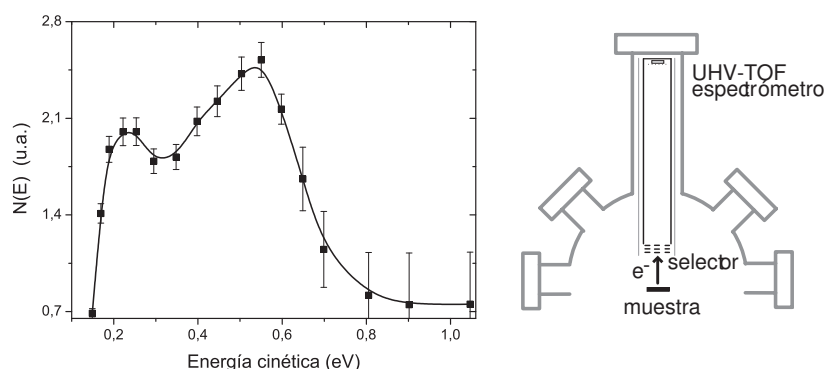


FIGURA 4.5: (a) Espectro de energía cinética para electrones termoemitidos mediante pulsos de mIR y polarización *s*. (b) Analizador-selector de energía de electrones instalado a la entrada del TOF.

con respecto a la normal a la superficie, polarización *s* y potencias láser bajas con el fin de minimizar los efectos de carga espacial.

Este método de análisis (conocido como método de campo retardador tal y como se indica en la referencia⁹⁴) permitía el análisis de los termoelectrones pero no la detección de iones. Para la medida de los espectros de energías de electrones emitidos por la superficie policristalina de Cu el analizador actúa como un filtro paso alto: sólo las partículas cargadas con energía cinética superior al voltaje aplicado en el electrodo retardador pueden ser detectadas. De esta forma la corriente medida será la distribución integral de electrones, por lo que la distribución de energías de los electrones será su derivada $N(E)$ que se corresponde con la densidad de estados (DOS).

En la Figura 4.5 podemos observar un espectro de energías de electrones térmicos generados por pulsos láser de IR medio ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$) y polarización *s*. Los resultados comprenden el promedio de 100 adquisiciones para cada energía. La distribución tiene una anchura aproximada de 0,5 eV, creándose electrones térmicos de hasta 0,8 eV. Por otra parte, por debajo de 0,15 eV la eficiencia en el análisis del espectrómetro no permite su detección quizás debido a que los espectros fueron tomados con campo extractor de 10 V/cm). El experimento se repitió utilizando el fundamental ω (1064 nm, polarización *s*) de un

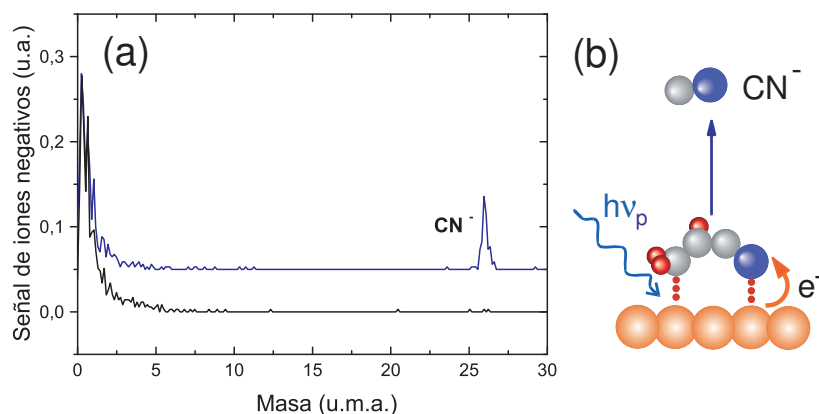


FIGURA 4.6: (a) Trazo inferior en negro: señal de tiempo de vuelo de iones negativos medida para una presión base de $3 \cdot 10^{-9}$ Torr y una longitud de onda del láser de $10,576 \mu\text{m}$: sólo puede apreciarse la señal electrónica. En trazo superior en azul, se muestra la señal tiempo de vuelo de iones negativos, medida para una presión de trabajo de ACN de $1 \cdot 10^{-8}$ Torr. Puede observarse la presencia de, además de la señal electrónica, una señal iónica correspondiente a una masa de 26 unidades de masa atómica (u.m.a.)

láser de Nd:YAG cuyo pulso es aproximadamente un orden de magnitud más rápido (14 ns FWHM) que el generado por el láser de CO_2 . En estas nuevas condiciones experimentales se obtuvieron (como era de esperar) espectros de energías similares. Es interesante indicar que el hecho de aplicar voltajes extractores de 10 kV/cm (como sugería la referencia⁹⁴) lleva a la obtención de espectros de energías de electrones totalmente erróneas (muy superiores a las reales).

Los experimentos encaminados al estudio de los procesos de transferencia de carga comenzaron estudiando la interacción de un flujo molecular con una superficie policristalina de Cu. Para ello se desmontó el analizador de electrones y se instaló un electrodo extractor plano a la entrada del TOFMS con voltaje DC de extracción de +500 V y se volvió a trabajar a fluencias láser cercanas a 4 J/cm^2 e incidencia 45° .

En la Figura 4.6(a) se observan dos espectros en masa obtenidos mediante técnicas de conteo de iones generados mediante pulsos láser de $\lambda=10.6 \mu\text{m}$. Sin flujo molecular incidente sobre la superficie de

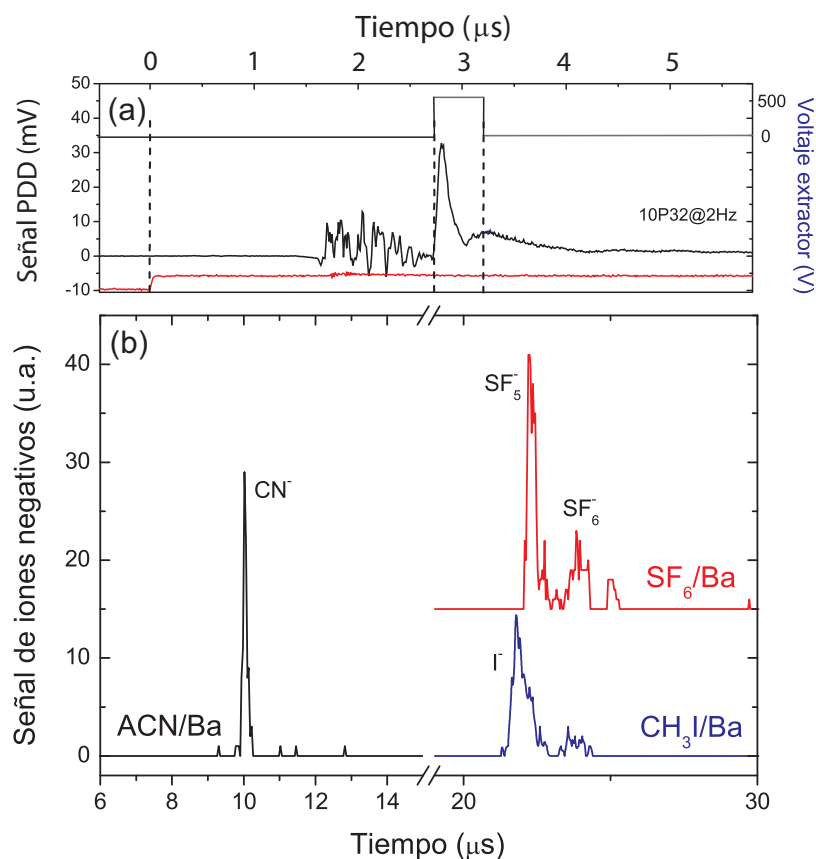


FIGURA 4.7: (a) Señales correspondientes al disparo electrónico del láser de CO_2 en trazo inferior en rojo, señal del pulso láser, medido en el detector tipo photon drag (PDD) y trazo superior, pulso extractor de la señal de iones. (b) Diferentes espectros de TOF obtenidos para los sistemas: ACN, SF_6 y CH_3I en una superficie de Ba policristalino. La débil señal en el espectro del sistema $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ba}$ centrada en 24 μs no pudo ser identificada.

Cu (presión en la campana de vacío inferior a $3 \cdot 10^{-9}$ mbar) se registran espectros como el inferior (línea de color negro) en el que no se observa señal de iones negativos. Sólo se observa una señal de termoelectrones (en la Figura sólo se muestra la cola de electrones menos energéticos). Bajo una presión en la campana de $2 \cdot 10^{-8}$ mbar) de ACN sobre el Cu (espectro superior en azul en la Figura 4.6), además de la señal electrónica se observa una señal correspondiente a iones CN^- como producto de la interacción de los electrones con la molécula de ACN. Hay que resaltar la clara señal de iones CN^- obtenida a pesar de la pobre estadística que ofrecía el láser de CO_2 , en este caso 2 Hz teniendo que acumular entre 500 y 1000 espectros para mejorar la relación S/R.

Para generalizar el resultado obtenido en la Figura 4.6 se escogió otra superficie policristalina, en este caso Ba con una función trabajo $\phi=2.5$ eV, inferior al Cu⁹², por lo que se esperaba generar más termocorriente para similar fluencia láser. Se trabajó con la línea 10P32 del láser de CO_2 a 2 Hz de velocidad de repetición del láser y similares condiciones experimentales a las utilizadas en la Figura 4.6. Para mejorar la extracción de iones se decidió extraerlos de manera pulsada. Como se muestra en la Figura 4.7 (a) se aplicó un voltaje extractor de +500 V tipo escalón +500 V durante 400 ns (dos órdenes de magnitud menor que el tiempo de TOF de los iones) aplicado sólo durante la ventana de irradiación láser sobre la muestra (eliminando en lo posible la cola). Hubo que realizar un recalibrado del espectrómetro de TOF bajo estas nuevas condiciones de extracción.

La figura 4.7 (b) muestra una colección de tres espectros de TOF para sistemas diferentes: ACN, SF_6 y CH_3I en Ba⁹⁵. En este caso se trabajó con un flujo molecular entre $2 \cdot 10^{-8}$ y $2 \cdot 10^{-7}$ mbar y fluencias láser inferiores a los resultados anteriores, del orden de $0,1 \text{ J/cm}^{-2}$ y $\lambda=10.59 \mu\text{m}$. La muestra fue puesta a tierra y se trabajó a 300K. Con estas condiciones se detectó la aparición de tres productos catalíticos: CN^- para ACN, I^- para CH_3I y SF_5^- para SF_6 . Es de especial interés la identificación, en el último caso, del ion padre SF_6^- que no se pudo

identificar en los otros sistemas. Este hecho es debido, probablemente, a la mayor estabilidad del ion SF_6^- comparado a CH_3I^- y ACN^- .

Una vez caracterizados los procesos catalíticos entre distintos sistemas gas/superficie se profundizó en el estudio del sistema ACN/Cu . Para ello, se estudió de forma sistemática la influencia de la longitud de onda del láser entre $\lambda=10.75\mu\text{m}$ y $\lambda=10.49\mu\text{m}$ en el proceso de emisión termoiónica manteniendo la fluencia constante. Dado que distintas líneas láser ofrecen distinta fluencia se utilizó un sistema de filtros atenuadores para mIR de forma que se igualasen las fluencias entre líneas. Un espectro típico consistió en la medida integral simultánea de la señal electrónica y la señal correspondiente a CN^- . En la Figura 4.8 se muestra este espectro en donde cabe destacar: (a) valores de la señal integrada de CN^- , (b) señal integrada de electrones cuando la superficie está expuesta a un flujo de ACN mientras que (c) muestra la señal de electrones integrada cuando la superficie de Cu no está expuesta a ACN pero bajo las mismas condiciones experimentales que (b).

La variación de la longitud de onda se realiza de manera discreta ya que se corresponde con las líneas de emisión de CO_2 desde la línea 10P12 hasta la 10P34. Como puede observarse, bajo exposición de ACN se obtienen dos máximos en la producción de CN^- uno para la línea 10P32 ($\lambda=10.71\mu\text{m}$ o en número de onda $932,96\text{ cm}^{-1}$) que se corresponde también con la máxima producción de electrones como se observa en la Figura 4.8(b) y otro de magnitud inferior para la línea 10P14 ($\lambda=10.59\mu\text{m}$, $949,48\text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, cuando no existe flujo de ACN , se observa que la señal integrada de electrones no presenta dependencia con λ y se distribuye alrededor de un cierto valor promedio señalado con una línea discontinua en la Figura 4.8(c). El mismo valor promedio se ha representado en (b) mediante otra línea discontinua ([b] y [c] están representados en las mismas unidades arbitrarias).

Para estudiar la correlación entre la producción de CN^- y electrones se midió la señal de CN^- y de electrones para dos líneas láser de interés correspondientes al máximo de producción de CN^- (10P32)

4.1. CATÁLISIS LÁSER DE ACN SOBRE Cu Y Ba POLICRISTALINOS 67

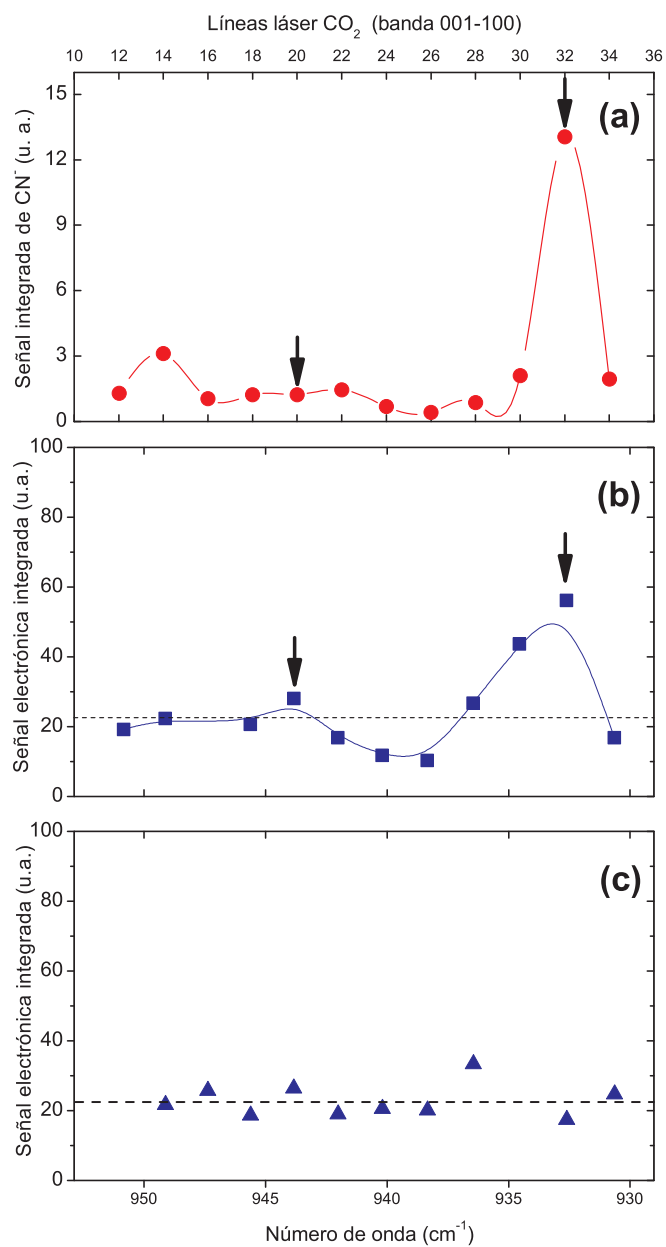


FIGURA 4.8: Comportamiento de las señales integradas de CN⁻ y electrónica frente a la longitud de onda del láser manteniendo la fluencia de éste constante. Las gráficas (a) y (b) fueron obtenidas con una presión de trabajo de ACN de $3 \cdot 10^{-8}$ mbar mientras que la gráfica (c) representa la señal electrónica integrada sin presencia de ACN.

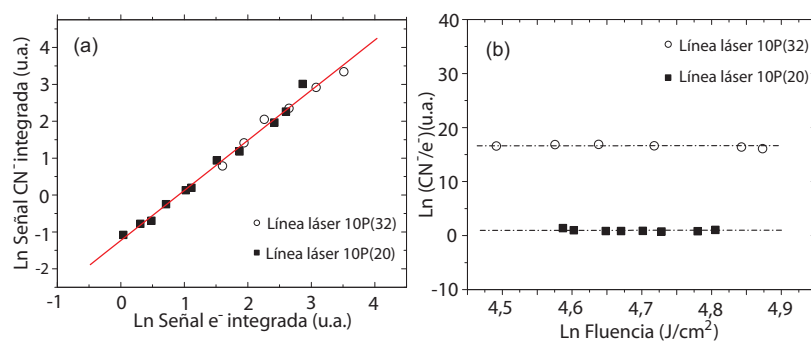


FIGURA 4.9: (a) muestra en escala logarítmica las señales integradas de CN^- y electrones para dos líneas láser. Para la línea 10P(20) (cuadrados) se obtuvo una pendiente de 0,983 mientras que para la 10P(32) (círculos) la pendiente fue de 0,989. (b) muestra los mismos resultados en función de la fluencia del láser.

y uno de los mínimos (10P20) en función de la fluencia del láser. Ambas líneas han sido señaladas en la Figura 4.8 (a) y (b) con sendas flechas en función de la fluencia del láser. La Figura 4.9(a) muestra la relación entre $\text{Ln}(\text{señal } \text{CN}^-)$ frente a $\text{Ln}(\text{señal } \text{e}^-)$ para dos líneas distintas del láser de CO_2 : 10P32 (círculos huecos) y 10P20 (cuadrados sólidos en negro). Estos resultados experimentales sugerían cierta correlación entre la producción de electrones y CN^- bajo exposición a ACN^{96} .

El cociente CN^-/e^- se muestra en la Figura 4.9 (b) en función de la fluencia láser incidente. Como se observa existe una mayor producción de CN^-/e^- para la línea 10P32 frente a la 10P20 que es constante con la fluencia.

4.2 MEDIDA DE LA FUNCIÓN TRABAJO DE LOS SUBSTRATOS

La interpretación correcta de los espectros de fotoemisión necesita la medida precisa de la función de trabajo de los substratos en los que se depositan los adsorbatos. Se trabajó con los siguientes sistemas: ACN/Cu (policristalino), $\text{ACN}/\text{Cu}(100)$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ y $\text{D}_2\text{O}/\text{Au}(111)$, caracterizándose en cada caso la función de trabajo del sistema.

4.2.1 MEDIDA DE FUNCIÓN TRABAJO DE Cu(100), ACN/Cu(100)

La Figura 4.10 muestra valores medidos para la función trabajo de Cu(100) ϕ obtenidos mediante el procedimiento tradicional de medir la anchura W de la distribución de fotoelectrones para cada energía por foton. En el caso de la espectroscopía de fotoemisión (PES)³³ la excitación de sólido suele emplear una lámpara de descarga UV, por lo que las medidas se realizan en el entorno de la fotoemisión lineal en donde la función trabajo del sólido será $\phi = h\nu - W$. En nuestro caso, la fuente de luz, es un láser de luz visible (VIS) sintonizable de alta potencia por lo que la función trabajo del Cu(100) será $\phi = 2h\nu - W$, ya que las distribuciones de electrones son generadas mediante fotoemisión por dos fotones. Se escogieron seis espectros de fotoelectrones y en cada caso se midió la anchura W de la distribución energética, es decir, desde el umbral de señal de electrones, los de menos energía, que se corresponde con E_{vac} hasta los electrones más energéticos que se corresponden con E_F . Se obtuvo un valor promedio $\bar{\phi}=4,58$ eV teniendo en cuenta la resolución de nuestro espectrómetro de electrones. La precisión de las medidas se obtuvo de la desviación estándar de las mismas $\sigma=\pm 0,12$ eV.

La superficie de Cu(100) se caracterizó usando un segundo método para determinar el valor de ϕ . Como se muestra en la Figura 4.11(b) se varió la energía de excitación del láser barriendo en energía por encima de la función trabajo (caso a), cerca de valor de ϕ (caso b) y por debajo de la barrera de la función trabajo (caso c) mientras se medían los valores integrados de la señal electrónica. Tal y como se muestra en la Figura 4.11 (a), en el caso (c) la energía de los dos fotones no es suficiente para generar fotocorriente, por lo que se obtiene una corriente de electrones independiente de $h\nu$ probablemente de origen térmico. Al aumentar la energía de los fotones cerca del umbral ϕ (caso b), la señal electrónica crece rápidamente tal y como se aprecia en el intervalo sombreado en gris. Finalmente, para valores $2h\nu > \phi$, el ritmo de crecimiento de la señal integrada se reduce (caso a).

En la Figura 4.11 se muestran los resultados correspondientes con un barrido del espectro visible desde 500 hasta 590 nm (es decir, una

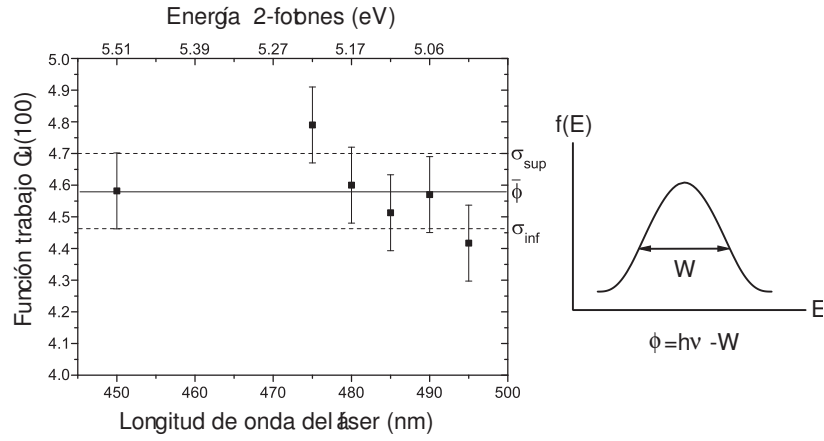


FIGURA 4.10: Valores de función trabajo para Cu(100) midiendo la anchura de las distribuciones de fotoelectrones. La línea continua representa el valor promedio para ϕ , mientras que las líneas de puntos la desviación estándar.

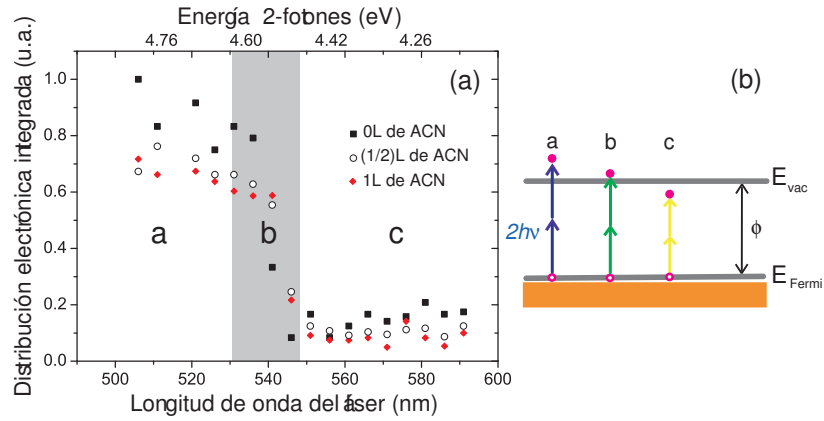


FIGURA 4.11: El gráfico de la izquierda muestra en cuadrados en negro la señal integrada de las distribuciones electrónicas para cada longitud de onda del láser en pasos de 5 nm. Pueden identificarse tres intervalos: (a) en donde $2h\nu$ es mayor que la función trabajo de Cu(100) como se aprecia en el diagrama de la derecha, (b) en donde $2h\nu$ cobra un valor cercano a ϕ y (c) en donde $2h\nu$ es menor que ϕ .

anchura espectral de 90nm) con un paso de 5 nm, lo que genera un conjunto de 17 valores para las distintas longitudes de onda del láser. El estudio del valor de ϕ para el Cu(100) se analizará en el Apartado 5.2, aunque podemos adelantar aquí el valor obtenido mediante este método $\bar{\phi}=4,59\pm0,01$ eV.

Las medidas sobre Cu(100) se repitieron a temperatura de la muestra de $T=300\text{K}$ para distintas exposiciones de ACN: sin exposición al ACN (cuadrados negros en la Figura 4.11(a)), $\frac{1}{2}L$ (círculos huecos en la Figura 4.11(a)) y $1L$ (diamantes rojos en la Figura 4.11(a)) obteniendo un valor de función trabajo similar el los tres casos.

4.2.2 MEDIDA DE LA FUNCIÓN TRABAJO DE Au(111)

Para la determinación de ϕ del Au(111) se utilizó el segundo método, es decir, se varió la energía de excitación del láser barriendo en energía por encima de la función trabajo, cerca de valor de ϕ y por debajo de la barrera de la función trabajo mientras se medían los valores integrados de la señal electrónica. La temperatura de la muestra se mantuvo cerca de los valores de trabajo con Au(111), es decir a $T=101\text{K}$.

En la Figura 4.12 se muestra en trazo negro grueso, la señal electrónica integrada del Au(111) sin exposición a H_2O para valores λ_{laser} comprendidos entre 426 y 526 nm (es decir, correspondiente a una anchura espectral de 100 nm) variando λ_{laser} en pasos de 1 nm. Los resultados son cualitativamente similares al caso del Cu(100) apreciándose un punto de inflexión para valores medidos de $\lambda_{laser} \approx 470$ nm. Para tiempos de exposición del adsorbato, entre $t_{exp}=0\text{s}$ hasta $t_{exp}=120\text{s}$, se espera que el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ se encuentre en el régimen de la sub-monocapa, tal y como se muestra en el dibujo a la izquierda de la Figura 4.12. En este intervalo de t_{exp} se observa como el punto de inflexión de la traza de la distribución electrónica integrada se desplaza hacia valores energéticos menores (es decir, λ_{laser} mayores), lo que indica una reducción del valor de la función trabajo. El punto de inflexión, alcanza un mínimo en energía para un tiempo de exposición de $t_{exposicn}=120\text{s}$, como se observa en la traza en rojo de la Figura

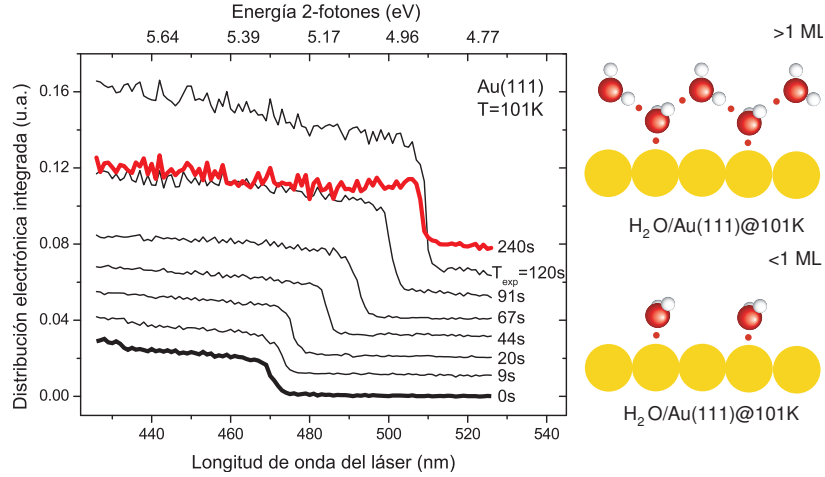


FIGURA 4.12: Distribuciones electrónicas integradas en función de la λ del láser para Au(111) para $T(\text{muestra})=101\text{K}$ y distintos tiempos de exposición t_{exp} a H_2O . Los espectros se han desplazado en el eje de las ordenadas para una mejor comparación. Los puntos de inflexión de las distribuciones ofrecen el valor de ϕ . Se observa como ϕ disminuye hasta completar la primera monocapa para $t_{\text{exp}}=120\text{ s}$ (figura derecha en donde se representa el escenario submonocapa ($<1\text{ML}$) y multicapa ($>1\text{ML}$)). Para tiempos de exposición superiores a $t_{\text{exp}}=120\text{ s}$ (trazo en rojo) la señal disminuye pero ϕ se mantiene constante.

4.12. Para exposiciones superiores ($t_{\text{exp}} > 120\text{s}$) el punto de inflexión se mantiene en valores similares disminuyendo la intensidad de la distribución electrónica integrada.

4.3 EMISIÓN POR DOS FOTONES DE Cu(100)

La Figura 4.13 muestra un espectro típico de fotoemisión láser por absorción de dos fotones en Cu(100) resuelto en tiempo. La polarización del haz láser es p con un ángulo de incidencia del haz láser con respecto a la normal a la muestra de 45° . La longitud de onda utilizada es 510 nm ($2,43\text{ eV}$ por fotón) con una frecuencia de repetición de 10 Hz . La parte superior de la figura muestra en trazo continuo rojo el perfil temporal del pulso láser medido con un fotodiodo rápido. El val-

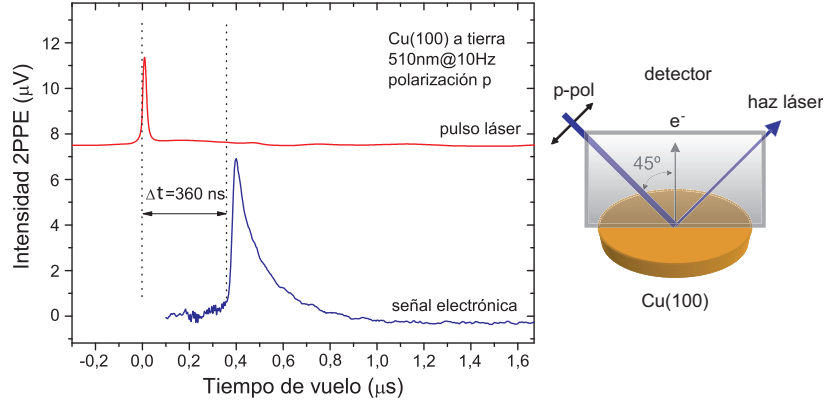


FIGURA 4.13: Izquierda (traza superior): se muestra en rojo la señal de fotodiodo rápido que refleja la intensidad del pulso láser para $\lambda=510$ nm y polarización p. La traza inferior en azul muestra la señal electrónica en función del tiempo para una muestra de Cu(100) a una temperatura de $T=295$ K. La figura de la derecha muestra la geometría de incidencia del haz láser y de emisión de electrones.

or $t=0\mu s$ fija el momento en el que el pulso láser llega a la superficie del monocristal. Unos 360 ns después llegan al detector los electrones más rápidos: éstos se corresponden con aquellos que dentro del metal ocupan niveles energéticos cercanos a E_F . Tras detectarse el máximo de la señal para $t=0,4\mu s$, ésta decae exponencialmente hasta $\approx 1\mu s$. Estos electrones más lentos se corresponden con aquellos que dentro del metal ocupan niveles energéticos $2h\nu-\phi$ por debajo de E_{Fermi} .

Aumentando la energía por fotón de la luz láser hasta 2,75 eV (450 nm) se observa un anchuramiento de la distribución de fotoelectrones así como la aparición de una estructura que comprende dos picos. La Figura 4.14(a) muestra el comportamiento de la señal promediada según aumenta el número de adquisiciones. Los espectros han sido desplazados verticalmente para permitir su comparación. Para promedios de ≈ 1000 muestras se obtienen relaciones señal/ruido (S/R) cercanas a 10, valor suficiente para los objetivos de estos estudios. La relación (S/R) se aleja de la relación funcional \sqrt{N} debido a la aparición de señales armónicas de alta frecuencia ancladas en fase imposibles de eliminar por el simple promedio de los espectros.

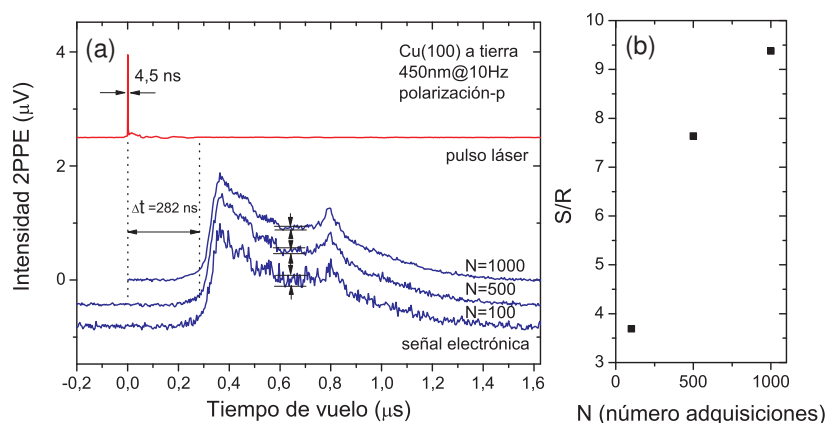


FIGURA 4.14: Izquierda (traza superior): se muestra en rojo la señal de fotodiodo rápido que refleja la intensidad del pulso láser para $\lambda=450$ nm y polarización p. Las trazas inferiores en azul muestran la señal electrónica en función del tiempo y promedios de adquisición de 100, 500 y 1000 espectros para una muestra de Cu(100) a una temperatura de $T=295\text{K}$. La gráfica de la derecha muestra la relación señal/ruido (S/R) de la intensidad de electrones en función de las trazas promediadas

Para $t=0$ no se observa señal alguna, lo que significa que la reflexión láser es completamente especular en la superficie de Cu(100) por lo que no llegan fotones a los detectores de electrones (MCP). Como puede observarse, al aumentar la energía por fotón, disminuye el tiempo de vuelo de los electrones más rápidos, de 360 ns (para $\lambda=510$ nm, Figura 4.3) a 282 ns (para $\lambda=450$ nm) y se incrementa la anchura temporal de la señal de $\approx 1 \mu\text{s}$ (para $\lambda=510$ nm) $\approx 1,4 \mu\text{s}$ (para $\lambda=450$ nm). Estas distribuciones de fotoelectrones son generadas mediante pulsos láser de 4,5 ns unas 300 veces más cortos que las distribuciones de electrones, lo que asegura la resolución de los espectros como se verá más adelante.

Mediante un proceso de calibrado, se pueden transformar las distribuciones de fotoelectrones del dominio temporal al dominio de energía. Un postproceso posterior conlleva la aplicación de la función Jacobiana $J(E)$ y la reducción del ruido. La Figura 4.15 muestra un espectro de fotoelectrones generado mediante luz láser de $\lambda=510$ nm tanto en el dominio temporal (Figura 4.15(a)) como en el de energía

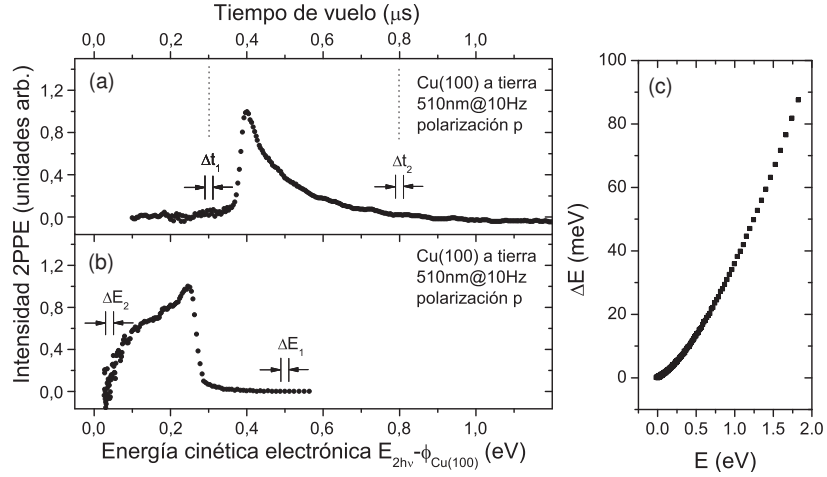


FIGURA 4.15: (a) Distribución temporal de fotoelectrones generados en Cu(100) a $T=295$ K por pulsos láser de 510 nm y polarización p. (b) la misma distribución de fotoelectrones de (a) pero transformada en el dominio de energía. (c) Resolución en energía ΔE_1 en función de la energía cinética de los electrones.

(Figura 4.15(b)) ambos normalizados a la unidad. La resolución de la traza temporal de la señal de electrones es 4 ns, valor constante para toda la traza: es decir, el intervalo temporal entre dos adquisiciones sucesivas $\Delta t_{i+1} - \Delta t_i = 4 \text{ ns}$. Su distribución electrónica equivalente en energía no mantiene una resolución constante para toda la traza. Por ejemplo, el intervalo $\Delta t_1 = 4 \text{ ns}$ centrado en $t = 0,3 \mu\text{s}$ se transforma en el intervalo $\Delta E_1 = 14 \text{ meV}$ centrado en 0,5 eV, mientras que el intervalo $\Delta t_2 = 4 \text{ ns}$ centrado en $t = 0,8 \mu\text{s}$ se transforma en el intervalo $\Delta E_2 = 1,7 \text{ meV}$ centrado en 0,1 eV. La resolución disminuye según aumenta la energía cinética de los electrones como se muestra en la Figura 4.15(c), por lo que cualquier estructura en las distribuciones de fotoelectrones estará mejor resuelta a energías cerca de cero (energía de vacío) que para energías superiores, por ejemplo, la energía de Fermi.

La Figura 4.16(a) muestra un espectro típico de fotoemisión láser por dos fotones de longitud de onda 510 nm (2,43 eV por fotón) y polarización p manteniendo la muestra a tierra y a una temperatura cercana a 295 K. En el eje de las abscisas se representa la energía

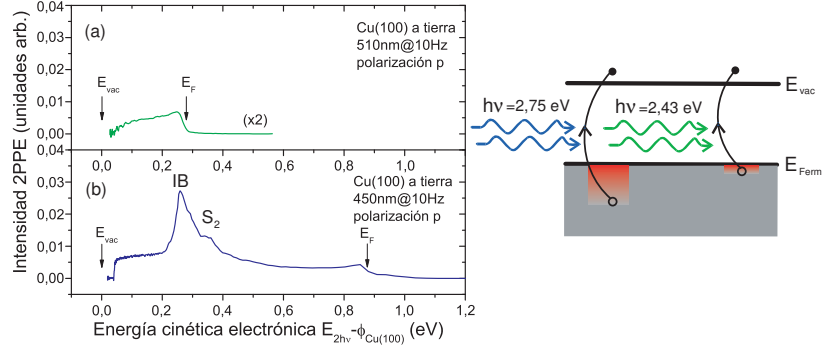


FIGURA 4.16: (a) Espectro 2PPE para $\lambda_{ser}=510$ nm y Cu(100) conectada a tierra. (b) Espectro 2PPE para $\lambda_{ser}=450$ nm y como en el caso anterior, Cu(100) conectada a tierra. Los picos IB, centrado en 256 meV y S_2 centrado en 346 meV se han identificado, así como las energías de vacío E_{vac} y de Fermi E_F . La figura de la derecha muestra como utilizando fotones más energéticos puede obtenerse fotocorriente de niveles inferiores de la banda sp del Cu(100).

cinética de los electrones fotoemitidos: electrones cercanos energéticamente a E_F se distribuirán cerca de E_{cin}^{max} mientras que aquellos electrones dentro del Cu con energía por debajo de E_F cercana a $2h\nu - \phi$ se distribuirán alrededor de E_{vac} . El espectro se corresponde con el promedio de 200 adquisiciones con una frecuencia de repetición del pulso láser de 10 Hz. La distribución de fotoelectrones se extiende desde el umbral de fotoemisión hasta cerca de 0,268 eV valor consistente con una función trabajo ϕ para el Cu(100) de 4,59 eV.

Dado que en estos estudios se trabaja en el marco de la fotoemisión umbral, se espera una dependencia acusada de la señal de fotoemisión con la longitud de onda de la luz láser. En la Figura 4.16(a) se muestra en línea continua verde un espectro de fotoemisión generado con fotones de 2,43 eV (se muestra la señal multiplicada por 2). Para favorecer la comparación se muestra en la misma escala de energías un espectro generado con fotones de 2,75 eV (Figura 4.16(b)), es decir, una diferencia de tan sólo 0,44 eV. Como se aprecia en la figura la señal crece 12 veces lo que demuestra la gran sensibilidad de la fotoemisión umbral frente a la longitud de onda.

Por otro lado, al aumentar la energía por fotón, las distribuciones de fotoelectrones se anchuran. Por ejemplo, la distribución de electrones para $\lambda=450$ nm tiene una anchura en energía de 0,86 eV (Figura 4.16(b)). En esta Figura se observa un pico de gran intensidad con un máximo a una energía de 256 meV. Dicho pico lleva asociado una estructura situada a 346 meV. Adelantamos ya, que mientras que el pico centrado a mayor energía (que denominaremos de aquí en adelante S_2) se origina mediante 2PPE coherente desde estados de volumen, el pico situado a menor energía (que denominaremos IB) se debe a transiciones intrabanda no coherentes originadas en la banda sp. Es interesante señalar la ausencia de electrones secundarios en la parte de baja energía del espectro (E_{vac}) para $\lambda=510$ nm, gracias, en parte, a la pureza de la polarización p de la luz láser y la baja potencia usada en los experimentos. Sin embargo, al disminuir la longitud de onda del láser hasta 450 nm, se incrementa la señal de electrones secundarios fundamentalmente hasta energías de 0,5 eV.

Es interesante resaltar que ambos espectros (Figuras 4.16(a) y 4.16(b)) fueron generados con la muestra de Cu(100) conectada a tierra. Bajo estas condiciones, la eficiencia de recolección de los electrones de muy baja energía es pobre, por lo que es imposible detectar señal electrónica por debajo de 40 meV como se observa en ambos espectros.

Al aumentar el voltaje repulsor (V_{rep} negativo) aplicado en la muestra de Cu(100), se observan cambios significativos en la señal electrónica. Por un lado, al aumentar V_{rep} se incrementa sensiblemente la distribución de electrones secundarios como se puede observar en la Figura 4.17(a). En esta figura se muestra una ampliación de la distribución de fotoelectrones generada mediante dos fotones de 450 nm con la muestra de Cu a tierra o conectada a un voltaje de -5 V. Como se observa, no sólo se recoge mucha más señal de muy baja energía, sino que también se detectan aquellos electrones que fueron fotoemitidos con energía cinética cero imposibles de detectar con la muestra a tierra.

En la Figura 4.17(b) se muestran las distribuciones completas generadas mediante pulsos de 450 nm, polarización p y man-

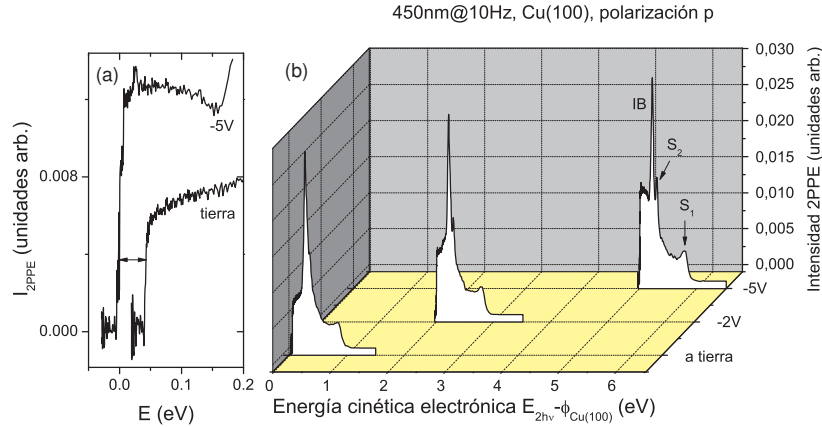


FIGURA 4.17: Derecha (b): distribución de fotoelectrones generados por absorción de 2 fotones con longitud de onda 450 nm y polarización p . Se muestran tres espectros de 2PPE manteniendo la muestra a tierra, polarizándola con -2V, y polarizándola con -5V. En este último caso se han señalado las estructuras IB, S_1 y S_2 . Izquierda (a): ampliación del corte de baja energía de la distribución de fotoelectrones en donde se aprecia la mejora de la detección de los electrones de baja energía al polarizar la muestra.

teniendo la muestra a 295 K, pero tres diferentes V_{rep} aplicados en la muestra de Cu(100): tierra, -2V y -5V. Mientras que la distribución medida con Cu(100) a tierra comienza $\approx E_{cin}=0$ eV, la medida a -2V se encuentra desplazada 2 eV y la medida a -5V se encuentra desplazada 5 eV como era de esperar. Por otra parte, el pico denominado IB se mantiene constante bajo V_{rep} , mientras que S_2 aumenta sensiblemente al aumentar V_{rep} . El pico S_1 cercano a E_F también aumenta con V_{rep} pero no tan sensiblemente como S_2 .

La caracterización del proceso de fotoemisión umbral, implica profundizar en el estudio de las distribuciones de fotoelectrones en función de la energía por fotón del láser. Para ello se midió la señal de fotoelectrones variando λ desde 475 hasta 430 nm a intervalos de 5 nm. El resultado se muestra en la Figura 4.18. En el eje inferior de abscisas se representa la energía total para dos fotones, mientras que en el eje superior de abscisas se representa su correspondiente longitud de onda. En el eje de ordenadas se representa la energía cinética de los

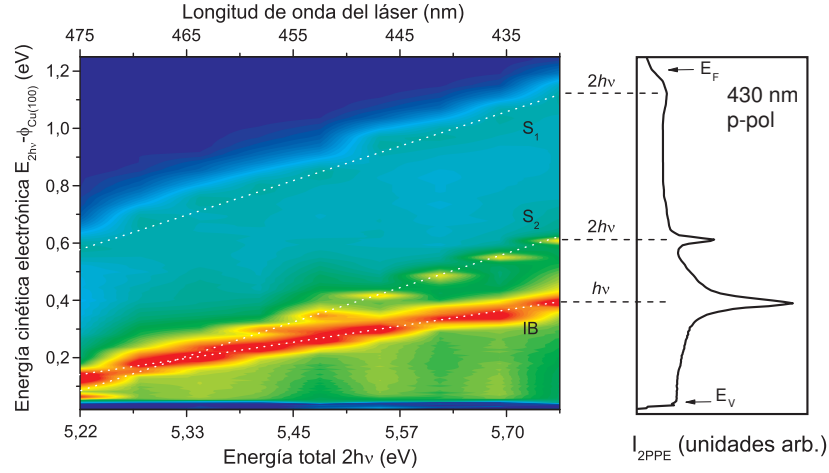


FIGURA 4.18: Gráfica de contorno en color que muestra el comportamiento de las distribuciones de fotoelectrones en función de la longitud de onda del láser con polarización p y aplicando un voltaje de -5 V en la muestra a 295 K de Cu(100). Se observan tres trazas que se corresponden con los picos IB, S_2 y S_1 . A la derecha se muestra un corte vertical de la gráfica de contorno que se corresponde con la distribución de fotoelectrones para $\lambda=430$ nm.

fotodectrones emitidos. La intensidad de señal se representa en color, de forma que los colores más cálidos (rojo) indican mas señal y los fríos (azul) menos señal. Por lo tanto, secciones verticales de la gráfica se corresponden con los espectros de fotodectrones mostrados en las figuras de este capítulo. En la figura se observa una traza intensa que se corresponde con el pico llamado IB, el cual se desplaza al variar λ_{laser} con una pendiente de 0,47. Una segunda traza, menos intensa, que se indentifica con S_2 cruza a IB para una energía de dos fotones $2h\nu=5,33$ eV y se desplaza al variar λ con una pendiente de 0,91. Por último se observa una tercera traza que se indentifica con S_1 de poca intensidad cercana a E_F que se desplaza con una pendiente de 1,15. En la parte de la derecha de la Figura 4.18 se muestra un corte vertical de la gráfica de contorno que se corresponde con la distribución de fotodectrones para $\lambda=430$ nm.

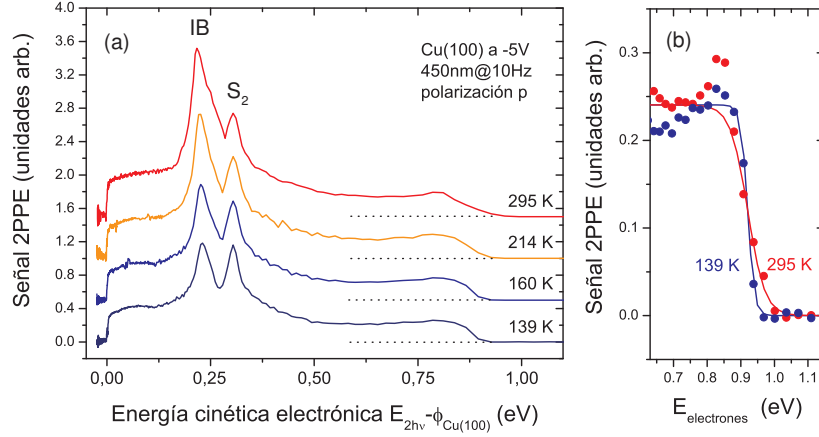


FIGURA 4.19: (a) Distribuciones de fotoelectrones medidas con $\lambda_{laser}=450$ nm, a diferentes temperaturas de la muestra de Cu(100): 295 K (rojo), 214 K (amarillo), 160 K (azul) y 139 K (violeta) desplazadas en el eje de ordenadas para mayor claridad. (b) Ampliación de las distribuciones de fotoelectrones para energías cercanas a E_F

Para profundizar en la caracterización de la señal de 2PPE generadas por pulsos láser sobre Cu(100) se estudió el comportamiento de la distribución de electrones al variar la temperatura de la superficie. En la Figura 4.19(a) se muestran cuatro espectros de 2PPE (desplazados en ordenadas para mejorar la claridad de la gráfica) registrados con $\lambda_{laser}=450$ nm y diferentes temperaturas $T=295$ K, 214 K, 160 K y 139 K. Al bajar la temperatura de la muestra, se observa una ligera disminución de la señal de electrones secundarios y una sensible reducción del pico IB, cuya área se reduce hasta un 56 %. Sin embargo esta reducción de la señal no afecta a S_2 que prácticamente mantiene su intensidad. La parte de la distribución cercana a E_F , que para mayor claridad se ha expandido y representado en la Figura 4.19(b) para $T=295$ K y $T=139$ K, cambia su forma de acuerdo con la distribución de Fermi-Dirac a esas temperaturas. Un ajuste de los datos experimentales con la distribución Fermi-Dirac (para esas temperaturas) convolucionada con una distribución gaussiana (líneas continuas con rojo y azul) ofrece un valor de desviación estándar de $\Delta E=27$ meV.

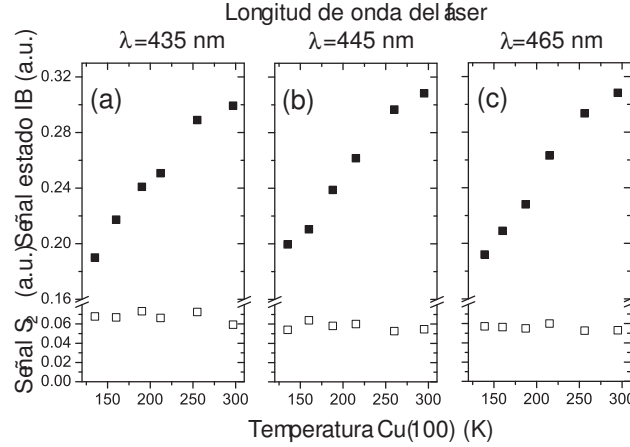


FIGURA 4.20: Señales integradas de IB (cuadrados negros sólidos) y S_2 (cuadrados huecos) en función de la T de la muestra de Cu(100) para tres longitudes de onda del láser: (a) $\lambda=435$ nm, (b) $\lambda=445$ nm y (c) $\lambda=465$ nm.

Se midieron espectros de 2PPE entre $T=140$ K y $T\approx 300$ K para diferentes longitudes de onda del láser. La Figura 4.20 muestra los valores integrados de los picos IB y S_2 para (a) $\lambda=435$ nm, (b) $\lambda=445$ nm y (c) $\lambda=465$ nm en función de la temperatura de la muestra Cu(100). Como puede observarse, en los tres casos, la señal de S_2 se mantiene constante, mientras que IB aumenta con T .

Si reducimos la longitud de onda de la luz láser hasta 488 nm (2,54 eV por fotón, es decir, 5,08 eV de energía total para un proceso de dos fotones) el pico S_2 desaparecerá de la distribución. La Figura 4.18 muestra los espectros de 2PPE en un intervalo de longitudes de onda del láser entre $\lambda=430$ nm y $\lambda=475$ nm. Como puede observarse, para $\lambda>475$ nm, el pico S_2 desaparece de las distribuciones. Por otro lado, para $\lambda=488$ nm el pico IB verá recortado su lado de baja energía, ya que coincide con E_{vac} como se muestra en la Figura 4.21. En esta figura se muestran dos distribuciones de electrones: la superior medida con pulsos láser con polarización p , desplazada en vertical (vector campo eléctrico de la luz láser contenido en el plano de incidencia

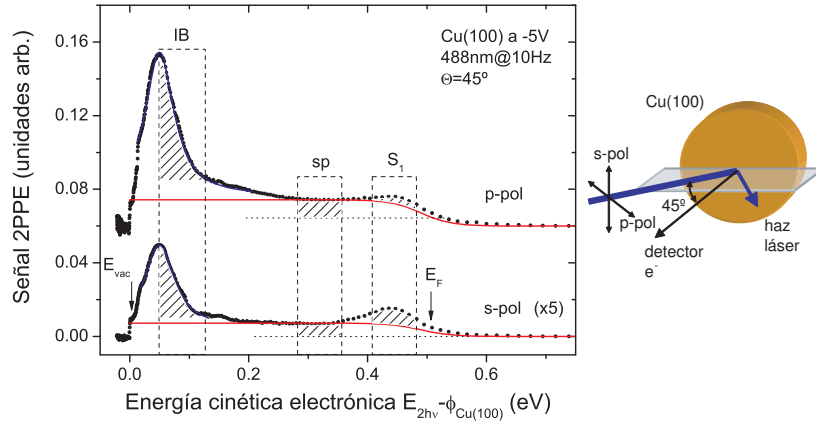


FIGURA 4.21: Izquierda: espectro 2PPE para $\lambda_{laser}=488$ nm y polarizaciones p (gráfica superior) y s (gráfica inferior). Derecha: geometría de incidencia de la luz láser sobre la muestra de Cu(100).

tal y como se muestra en la figura de la derecha) y la inferior medida con polarización s (vector campo eléctrico de la luz láser perpendicular al plano de incidencia) multiplicada por 5 para mayor claridad. Como puede observarse tanto el pico IB como la señal de electrones proveniente de la banda sp decrecen en intensidad al rotar la polarización de la luz láser (de $p \rightarrow s$). Sin embargo, el comportamiento de la señal correspondiente al estado S_1 es totalmente opuesto: aumenta al rotar la polarización de $p \rightarrow s$. La línea en rojo representa en ambas distribuciones la convolución de la distribución de Fermi-Dirac con la distribución de estados ocupados (Density of Occupied States o DOS) del Cu a $T=295$ K.

La Figura 4.22 muestra los valores integrados normalizados por la intensidad máxima de señal I_{max} al rotar la polarización del haz láser en un intervalo de 140° . En total se midieron 36 espectros manteniendo constante la energía del láser y la temperatura de la muestra. Dado que, para la longitud de onda de trabajo utilizada $\lambda_{laser}=488$ nm, el pico IB se encuentra cerca del umbral de fotoemisión, por lo que su forma se ve afectada. Por ello, se decidió integrar la mitad de la señal y multiplicarla por dos y eliminando la contribución de la banda sp (línea en

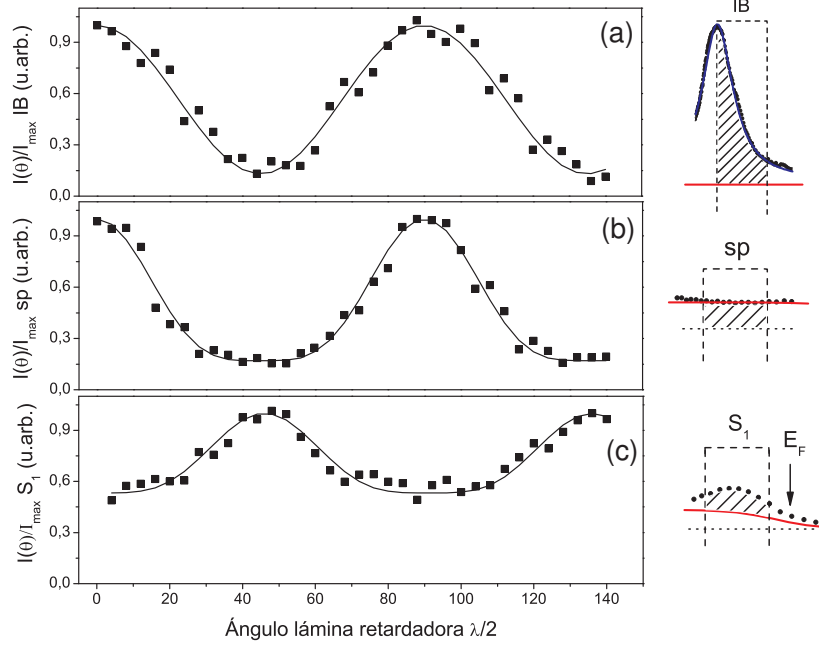


FIGURA 4.22: Valores integrales normalizados por la intensidad máxima de señal I_{max} al rotar la polarización del haz láser para $\lambda_{laser}=488$ nm: (a) valores para la señal IB, (b) valores correspondientes a la banda sp y (c) valores para la señal S_1 tal y como se muestra en la figura de la derecha.

rojo en la Figura 4.21). La variación de los valores integrados normalizados de IB con el ángulo de la lámina retardadora se muestran en la Figura 4.22(a). La Figura 4.22(b) muestra la variación de los valores integrados normalizados de la señal de la banda sp con el ángulo de la lámina retardadora. Por último, la Figura 4.22(c) muestra la variación de los valores integrados normalizados de la señal de S_1 con el ángulo de la lámina retardadora.

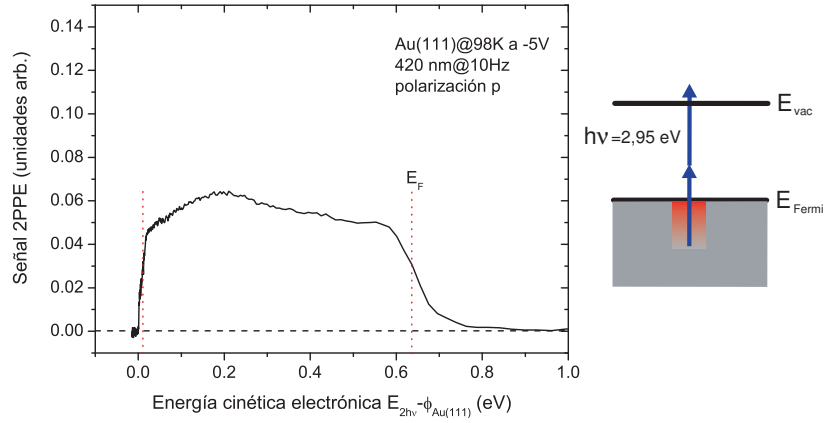


FIGURA 4.23: Izquierda: distribución de fotoelectrones de Au(111) generados por absorción de 2 fotones con longitud de onda 420 nm y polarización p . Derecha: esquema energético del proceso de fotoemisión.

4.4 EMISIÓN POR DOS FOTONES DE Au(111)

La Figura 4.23 muestra un espectro típico de fotoemisión láser por dos fotones de longitud de onda 420 nm (2,95 eV por fotón) y polarización p aplicando un voltaje de -5V en la muestra de Au(111) y a una temperatura constante de 98 K. En el eje de las abscisas se representa la energía cinética de los electrones fotoemitidos: electrones cercanos energéticamente a E_F se distribuirán cerca de E_{cin}^{max} mientras que aquellos electrones dentro del Au con energía por debajo de E_F cercana a $2h\nu - \phi$ se distribuirán alrededor de E_{vac} . El espectro se corresponde con el promedio de 200 adquisiciones con una frecuencia de repetición del pulso láser de 10 Hz. La distribución de fotoelectrones se extiende desde el umbral de fotoemisión hasta cerca de 0,63 eV valor consistente con una función trabajo ϕ para el Au(111) de 5,27 eV tal y como se mostró en el Apartado 4.2.2. La distribución de fotoelectrones no presenta ninguna estructura reseñable salvo un máximo centrado cerca de 0,2 eV.

Si en vez de trabajar con dos fotones de visible dividimos el haz láser en dos haces mediante un divisor de haz 50 %-50 % y doblamos

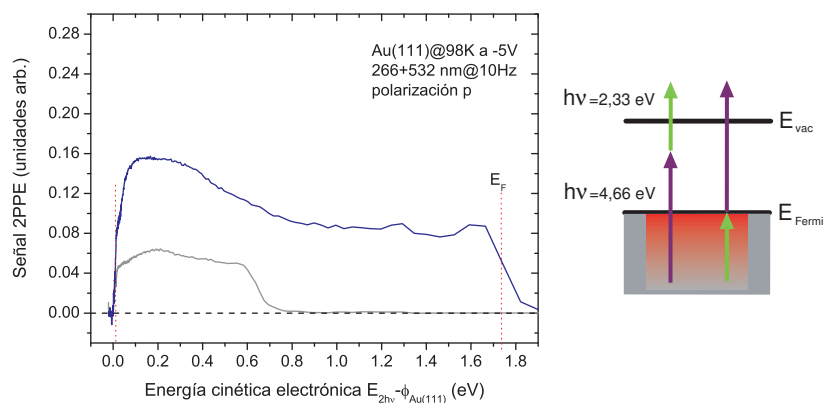


FIGURA 4.24: Izquierda: distribución de fotoelectrones (en línea azul) de Au(111) generados por absorción de 2 fotones uno de UV con longitud de onda de 266 nm y el segundo VIS con longitud de onda 532 nm. Son destacables los dos picos que aparecen en la zona de alta energía de la distribución y la presencia de electrones secundarios en la zona de baja energía. Derecha: esquema energético del proceso de fotoemisión.

en frecuencia uno de los haces y los recombina, podremos hacer incidir sobre la superficie simultáneamente fotones de UV y VIS. La Figura 4.24 muestra en línea azul continua un espectro típico de fotoemisión láser por dos fotones de longitud de onda 266 nm (4,66 eV por fotón) y 532 nm (2,33 eV por fotón) y polarización p aplicando un voltaje de -5V en la muestra de Au(111) y a una temperatura constante de 98 K. El espectro se corresponde con el promedio de 200 adquisiciones con una frecuencia de repetición del pulso láser de 10 Hz. La distribución de fotoelectrones se extiende desde el umbral de fotoemisión hasta cerca de 1,72 eV valor consistente con una función trabajo ϕ para el Au(111) de 5,27 eV. En este caso la distribución muestra una intensidad mayor que en el caso de la Figura 4.23 (mostrado aquí en gris) así como dos picos. El de mayor intensidad centrado en 1,62 eV y con una anchura a media altura (FWHM) de 0,13 eV. El segundo pico de mucha menor intensidad está centrado en 1,27 eV con una anchura a media altura (FWHM) de 0,08 eV. Es reseñable la

presencia de electrones secundarios cerca del umbral de fotoemisión, en comparación con la distribución de electrones de la Figura 4.23.

4.5 EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100)

Los resultados presentados en este apartado fueron llevados a cabo sobre una superficie de Cu(100) a temperatura ambiente $T=300\text{ K}$ ⁹⁷. A esta temperatura se adsorbe sólo una pequeña fracción de las moléculas de ACN. En este sentido, se ha demostrado⁹⁸ que bajo exposiciones de 0,5 Langmuir (L) de ACN sobre cobre a 300 K se adsorbe una monocapa o incluso submonocapa. Bajo esta condición de submonocapa, se puede descartar con seguridad procesos de colisión múltiple entre los electrones creados mediante 2PPE y el adsorbato⁹⁹.

Los parámetros que influyen en los espectros de 2PPE son (i) el recubrimiento de la superficie de Cu(100) con capas de ACN, (ii) la polarización del haz láser, (iii) la energía por pulso láser, que está asociada con el número de electrones disponibles para la interacción y (iv) la longitud de onda del láser, que está relacionada con el exceso de la máxima energía cinética electrónica en el proceso de 2PPE, y que determinará, como se verá más adelante, qué modo vibracional de la molécula será excitado.

Como se ha comentado el capítulo 3, las longitudes de onda emitidas por el sistema OPO cubre completamente el intervalo de energías utilizadas en los experimentos de 2PPE. La energía cinética máxima de los electrones detectados (estado final) se corresponde con un proceso 2PPE en Cu(100) con la siguiente forma funcional

$$E_{kin,max} = 2h\nu - \phi \quad (4.7)$$

en donde $\phi=4,59\text{ eV}$ coincide con un valor publicado¹⁰⁰ de la función trabajo. Como se puede observar, $E_{kin,max}$ aumenta con la energía por fotón. En la tabla 4.1 se muestra algunos valores relevantes de energías por fotón usados en los experimentos de excitación vibracional.

4.5. EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100) 87

TABLA 4.1: Longitudes de onda de excitación láser y energía cinética electrónica máxima asociada en los espectros de 2PPE para Cu(100). λ representa a la longitud de onda del láser en nm, $h\nu$ la energía por fotón en eV, y ϕ la función de trabajo del Cu(100).

λ (nm)	$h\nu$ (eV)	$2h\nu$ (eV)	$E_{cin,max}=2h\nu-\phi$ (eV)
540	2,30	4,60	≈ 0 (umbral función trabajo)
525	2,36	4,72	0,13
510	2,43	4,86	0,27 (λ Figura 4.16(a))
500	2,48	4,96	0,37
490	2,53	5,06	0,46
488	2,54	5,08	0,48 (λ Figura 4.21)
475	2,61	5,22	0,62
450	2,76	5,52	0,90 (λ Figura 4.19(a))
420	2,95	5,90	1,31 (mínima λ sistema OPO)

Todos los espectros de 2PPE registrados exhibían un máximo pronunciado de señal electrónica para valores de $E_{cin,max}$ y un escalón con una anchura dominada por la distribución de energía térmica para E_F .

En la Figura 4.25 se muestran dos ejemplos de espectros de ToF de 2PPE de Cu(100): sin exposición al ACN (traza superior, puntos en rojo) y con exposición a 0,5L de ACN (traza inferior, puntos en negro). La longitud de onda utilizada es $\lambda=510$ nm. Los espectros sin procesar muestran que incluso para exposiciones bajas de ACN (0,5 L), en las que se generan submonocapas, la señal electrónica se ve significativamente afectada.

La exposición de ACN sobre Cu(100) abre varios canales para la interacción electrón-molécula, para el intervalo de energías consideradas en estos experimentos. En concreto cabría esperar que los canales dominantes para la interacción electrón-molécula sean la dispersión elástica, excitaciones vibracionales (tanto fundamental como sobretonos) y captura electrónica, procesos que, en principio, deberían afectar a la distribución de electrones observada para el caso de Cu(100) sin exposición a ACN. Hay que destacar que bajo nuestras condiciones

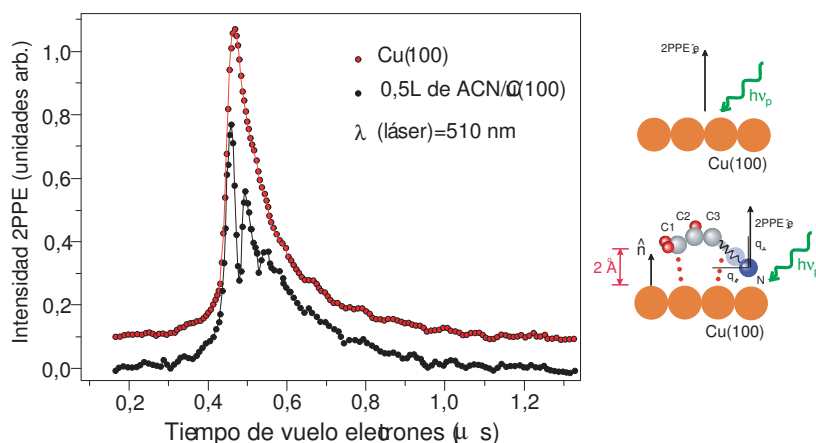


FIGURA 4.25: (Izquierda) La traza superior en rojo se corresponde con un espectro de tiempo de vuelo (TOF) de Cu(100) para una longitud de onda incidente del láser de $\lambda=510$ nm. La traza inferior en negro se corresponde con un espectro de tiempo de vuelo (TOF) del sistema ACN/Cu(100) (exposición 0,5L) para la misma longitud de onda incidente del láser. (Derecha) Esquema en donde se muestra la geometría y el proceso de fotoemisión para el sistema ACN/Cu(100)⁹⁷.

experimentales, la retro-dispersión de los electrones de vuelta a la superficie metálica no fue detectada⁷¹.

Como puede observarse en la Figura 4.25, además de una reducción general de la intensidad de señal electrónica (producto de la dispersión elástica por colisiones de los fotoelectrones con las moléculas de ACN adsorbido) se observan pérdidas particularmente intensas para algunos valores de tiempo del espectro de ToF de 2PPE. El mismo comportamiento se observa (Figura 4.26) al trabajar con la misma exposición de ACN (0,5L) pero reduciendo la longitud de onda del láser a $\lambda=490$ nm.

La interacción de los fotoelectrones de muy baja energía con las moléculas de ACN, en particular la excitación vibracional de los modos de tensión de la molécula, puede representarse por la probabilidad $P_v(E, \lambda)$ que cuantifica la transferencia de energía a la molécula por parte del electrón para una longitud de onda seleccionada del láser. Si se define la *distribución de excitación* de energía de los foto-

4.5. EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100) 89

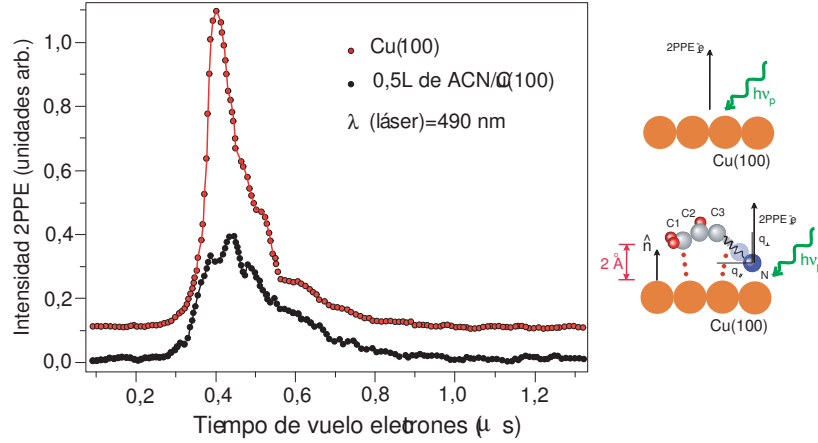


FIGURA 4.26: (Izquierda) La traza superior en rojo se corresponde con un espectro de tiempo de vuelo (TOF) de Cu(100) para una longitud de onda incidente del láser de $\lambda=490$ nm. La traza inferior en negro se corresponde con un espectro de tiempo de vuelo (TOF) del sistema ACN/Cu(100) (exposición 0,5L) para la misma longitud de onda incidente del láser. (Derecha) Esquema en donde se muestra la geometría y el proceso de fotoemisión para el sistema ACN/Cu(100)⁹⁷.

electrones como $f(E, \lambda, 0L)$ en donde los fotoelectrones se generan en una superficie de Cu(100) limpia (es decir, para 0L de exposición al ACN) mediante luz láser de longitud de onda λ y la *distribución de respuesta* $f(E, \lambda, 0.5L)$ en donde se ha registrado la distribución de fotoelectrones tras exponer a la superficie de Cu(100) a 0,5L de ACN, podemos definir la probabilidad de excitación vibracional $P_v(E, \lambda)$ en función de las distribuciones de excitación y respuesta como:

$$P_v(E, \lambda) = \frac{f(E, \lambda, 0L) - f(E, \lambda, 0.5L)}{f(E, \lambda, 0L)} \quad (4.8)$$

Por lo tanto, picos en la distribución de excitación $P_v(E, \lambda)$ se corresponderá con pérdidas de intensidad de señal en el espectro de 2PPE para una energía electrónica dada. En la Ecuación 4.8, debe tenerse en cuenta que la convolución con el jacobiano no está incluida, dado que se cancela en la fracción.

La Figura 4.27 muestra la probabilidad de excitación vibracional $P_v(E, \lambda)$ calculada de los datos experimentales generados por fotones láser de $h\nu=2,43$ eV ($\lambda=510$ nm) y $h\nu=2,53$ eV ($\lambda=490$ nm) en donde se puede comprobar que al aumentar la energía por fotón van sucesivamente apareciendo más picos y estructuras.

Del espectro de la Figura 4.27, podemos destacar las siguientes características: (i) En el caso de 2PPE generada mediante láser con $\lambda=510$ nm, la distribución de energías de excitación vibracional queda recortada para $E \approx 0,28$ eV, debido a la anchura de la distribución de fotoelectrones. Por encima de este corte no se esperaría señal electrónica, como de hecho se observa en el espectro de excitación. (ii) No se observan bandas de excitación por debajo de C=C (con un umbral de aparición de 182 meV) probablemente debido al nivel señal/ruido (S/N) para estas energías. (iii) Por último, no se registró CN^- o cualquier otro ion, por lo que se puede concluir que el canal de captura electrónica (presente en el caso del sistema de mIR) por parte de la molécula no es importante bajo las condiciones experimentales del estudio. Como se demostró en el Apartado 4.1, Figura 4.5, nuestros experimentos muestran un umbral, para ACN adsorbido en Cu policristalino, de ≈ 1 eV para la producción de CN^- ¹⁰¹ (comparado con el valor de $\approx 1,6$ eV en el caso de fase gaseosa¹⁰²). Dado que en los experimentos realizados siempre se trabajó con energías electrónicas inferiores a 1 eV, era de esperar la no aparición de CN^- o cualquier otro fragmento, ya que sus energías de aparición son sensiblemente superiores.

4.6 EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE H_2O Y D_2O ADSORBIDO EN Au(111)

Los experimentos realizados en el sistema ACN/Cu(100) se repitieron con una metodología similar en el sistema H_2O /Au(111) y D_2O /Au(111). En este caso se trabajó con temperaturas de la superficie de Au(111) inferiores a las del Cu(100), en un intervalo aproximado entre 100 y 150K. Para la generación de fotoemisión umbral, se trabajó con $\lambda_{laser}=420$ nm, ya que según se mostró en la Figura 4.23, la señal de

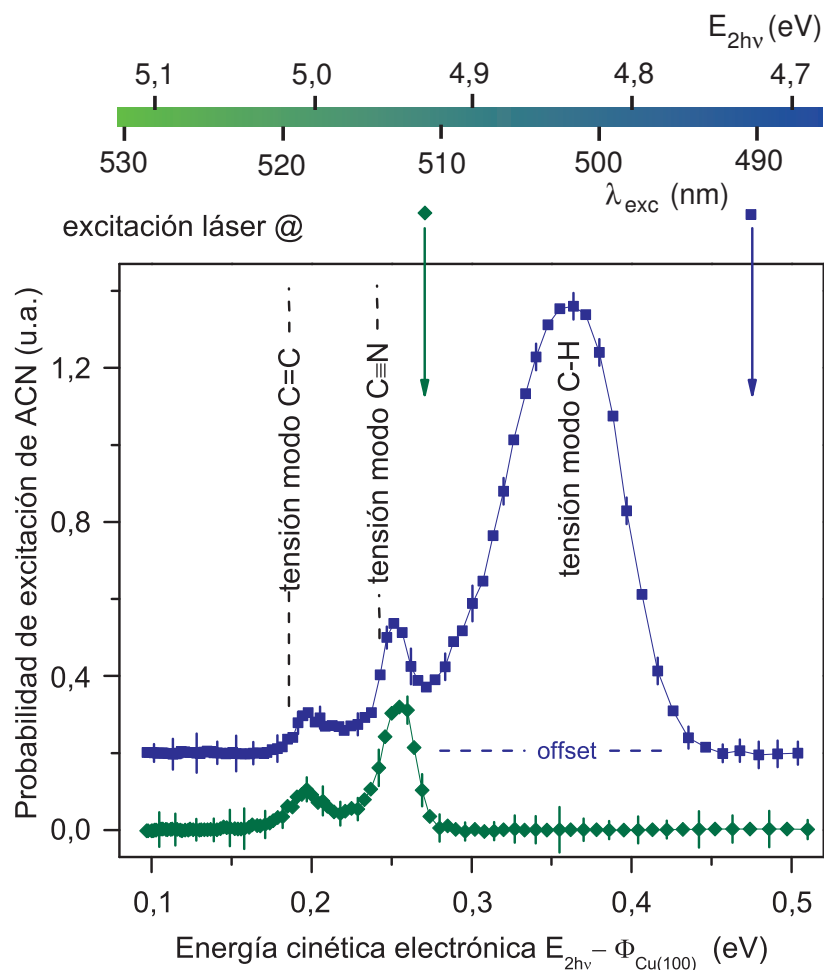


FIGURA 4.27: Probabilidades de excitación del ACN para $\approx 0,5L$ de ACN sobre Cu(100) en función de la energía cinética de los electrones liberados en el proceso de 2PPE. Las longitudes de onda del haz láser usado son 510 nm (traza inferior) y 490 nm (traza superior). Las dos trazas han sido desplazadas verticalmente para mejorar la claridad de la gráfica y ambas han sido normalizadas en amplitud para un valor de abscisa de 0,25 eV. Las flechas indican el valor máximo de la energía cinética electrónica asociada a ambas longitudes de onda de excitación $E_{kin,max} = E_{2hv} - \phi_{(100)}$. Las líneas verticales indican los umbrales de excitación para los modos vibracionales C=C y C≡N⁹⁷.

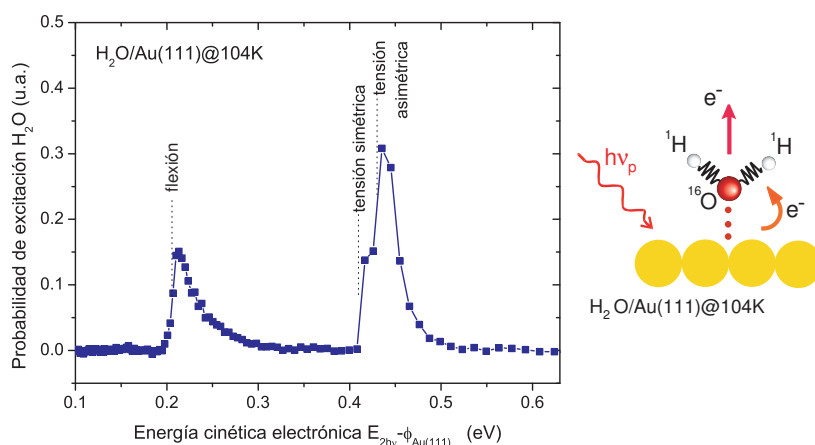


FIGURA 4.28: (Izquierda) Probabilidades de excitación del $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ para $T_{\text{muestra}}=104\text{K}$ para 1 monocapa (1 ML) de H_2O adsorbida en función de la energía cinética de los electrones liberados en el proceso de 2PPE. La longitud de onda del haz láser usado es 420 nm. Las líneas en trazo discontinuo indican los umbrales de excitación para los modos vibracionales de flexión, tensión simétrica y tensión asimétrica. (Derecha) Diagrama que muestra esquemáticamente el proceso de 2PPE.

fotoelectrones presenta menos picos y estructuras relacionadas con el sustrato que pudieran interferir con la emisión del adsorbato. El procedimiento para la obtención de las probabilidades de excitación para los sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ y $\text{D}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ a partir de los espectros de 2PPE, es similar al seguido en el caso del sistema $\text{ACN}/\text{Cu}(100)$ (Fórmula 4.9). La Figura 4.28 presenta en cuadrados sólidos de color azul un espectro de excitación vibracional en el sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$. La superficie de $\text{Au}(111)$ se expuso a un flujo efusivo constante durante 120 segundos a una temperatura de la muestra constante de trabajo de 104K. A baja energía se observa un pico cuyo umbral se sitúa en 204 meV.

A energías cercanas a 0,5 eV, se observan dos picos solapados con umbrales 412 meV y 428 meV. Tales estructuras las asociaremos en la Discusión y Análisis de Resultados con los modos de excitación vibracional de tensión simétrica ν_1 y tensión asimétrica ν_3 respectivamente según la notación de Petrenko et al.¹⁰³. La estructura con umbral 204

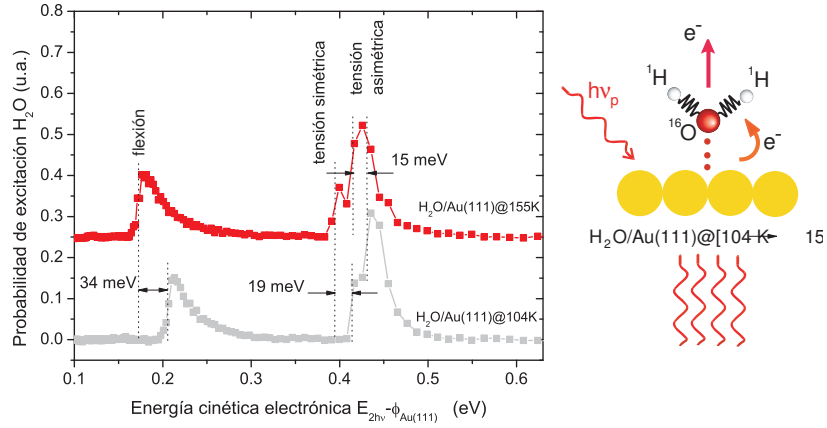


FIGURA 4.29: (Izquierda) Cuadrados en rojo: Probabilidades de excitación del H₂O/Au(111) para $T_{muestra}=155K$ para 1 monocapa (1 ML) de H₂O adsorbida en función de la energía cinética de los electrones liberados en el proceso de 2PPE. La longitud de onda del haz láser usado es 420 nm. Cuadrados en gris: representa para su comparación el espectro de excitación vibracional mostrado en la Figura 4.28. Las líneas en trazo discontinuo indican los desplazamientos de los umbrales de excitación entre ambos espectros. (Derecha) Esquema en el que se indica las mismas condiciones experimentales de la Figura 4.28 salvo una temperatura de la muestra mayor.

meV se ha asociado al modo de flexión ν_2 , sin poder confirmar este punto.

Bajo un calentamiento controlado de la muestra se incrementó la temperatura del sistema H₂O/Au(111) hasta $T=155K$. En la Figura 4.29 se muestra en cuadrados sólidos de color rojo el espectro de excitación vibracional a $T=155K$ y en la parte inferior en gris el correspondiente a $T=104K$. Se ha desplazado en el eje de ordenadas la probabilidad de excitación del del sistema H₂O/Au(111) a $T=155K$ para una mejor comparación con el espectro del mismo sistema para $T=104K$. La comparación de ambos espectros muestra un claro desplazamiento hacia energías menores en los tres modos de vibración: 34 meV para la flexión ν_2 , 19 meV para la tensión simétrica ν_1 y por último 15 meV para la tensión asimétrica ν_3 . La Figura 4.29 (derecha) muestra un esquema del proceso de fotoemisión.

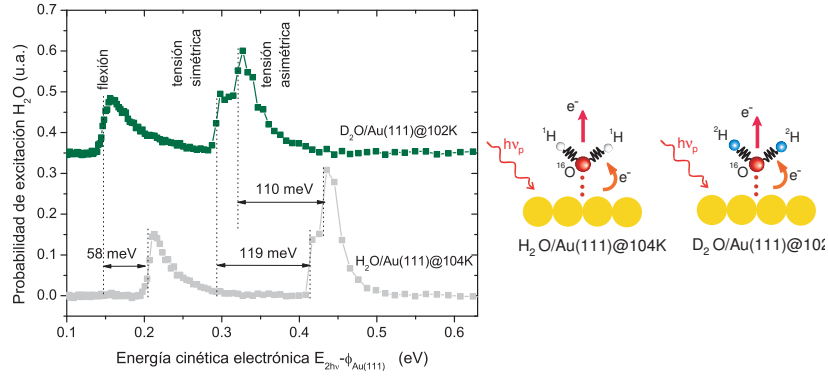


FIGURA 4.30: (Izquierda) Cuadrados en verde: Probabilidades de excitación del $D_2O/Au(111)$ para $T_{muestra}=102K$ para 1 monocapa (1 ML) de D_2O adsorbida en función de la energía cinética de los electrones liberados en el proceso de 2PPE. La longitud de onda del haz láser usado es 420 nm. Cuadrados en gris: representan para su comparación el espectro de excitación vibracional mostrado en la Figura 4.28, es decir, el sistema $H_2O/Au(111)$ para $T_{muestra}=104K$. Las líneas en trazo discontinuo indican los desplazamientos de los umbrales de excitación entre ambos espectros. (Derecha) Esquema en el que se indica las mismas condiciones experimentales de T para los dos espectros correspondientes a los sistemas $H_2O/Au(111)$ y $D_2O/Au(111)$.

Para cuantificar el efecto del desplazamiento isotópico se trabajó con el sistema $D_2O/Au(111)$ a una temperatura de $T=102K$ similar a la de trabajo en el sistema $H_2O/Au(111)T=104K$. La Figura 4.30 muestra en cuadrados sólidos de color verde el espectro de excitación vibracional para el sistema $D_2O/Au(111)$ (como en el caso anterior, desplazado en las ordenadas para una mejor comparación) y en color gris el del sistema $H_2O/Au(111)$. Los desplazamientos isotópicos para cada uno de los modos de vibración se cuantifican en 58 meV para la flexión ν_2 , 119 meV para la tensión simétrica ν_1 y por último 110 meV para la tensión asimétrica ν_3 .

Finalmente se comprobó el efecto de la temperatura en los espectros de excitación vibracional del sistema $D_2O/Au(111)$. La Figura 4.31 muestra el espectro de excitación vibracional del sistema $D_2O/Au(111)$ a $T=153K$ representado por cuadrados sólidos naranjas. En la misma Figura aparece el espectro del sistema $D_2O/Au(111)$ a $T=102K$ (ya mostrado en la Figura 4.30) representado por cuadrados sólidos

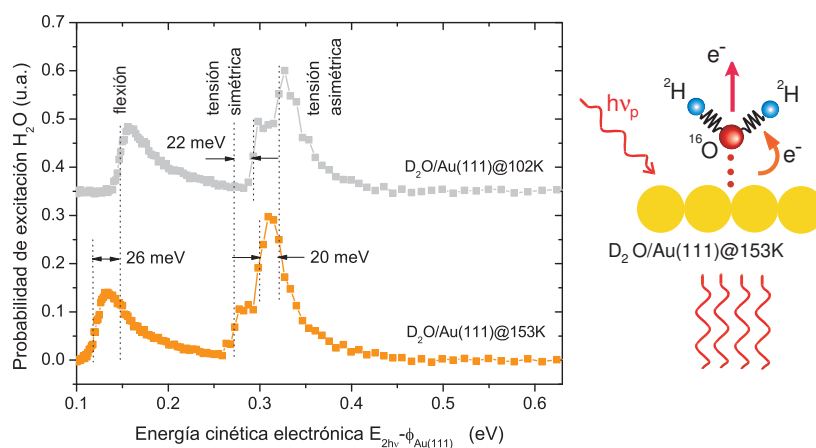


FIGURA 4.31: (Izquierda) Cuadrados en naranja: Probabilidades de excitación del D₂O/Au(111) para $T_{\text{muestra}}=153\text{K}$ para 1 monocapa (1 ML) de D₂O adsorbida en función de la energía cinética de los electrones liberados en el proceso de 2PPE. La longitud de onda del haz láser usado es 420 nm. Cuadrados en gris: representan para su comparación el espectro de excitación vibracional mostrado en la Figura 4.30, es decir, el sistema D₂O/Au(111) para $T_{\text{muestra}}=102\text{K}$. Las líneas en trazo discontinuo indican los desplazamientos de los umbrales de excitación entre ambos espectros. (Derecha) Esquema en el que se indica las mismas condiciones experimentales que en el espectro en verde ($T=102\text{K}$) de la Figura 4.30 salvo una temperatura de la muestra mayor.

grises. En este caso, el desplazamiento de los modos se cuantifica en 26 meV para flexión ν_2 , 22 meV para la tensión simétrica ν_1 y por último 20 meV para la tensión asimétrica ν_3 .

Se adquirieron más de 100 espectros de 2PPE para los sistemas H₂O/Au(111) y D₂O/Au(111) (aproximadamente 50 espectros para cada sistema) manteniendo constantes la energía del pulso láser, su longitud de onda y la exposición del adsorbato (1ML). Las condiciones experimentales eran similares a las de trabajo en las Figuras 4.28, 4.29, 4.30 y 4.31. Se programó una rampa lineal de calentamiento lento de la muestra de Au(111) (0,14K/s) desde $\approx 100\text{K}$ hasta $\approx 155\text{K}$.

Cada espectro de 2PPE era el resultado de un promedio de 200 adquisiciones, por lo que, trabajando con una velocidad de repetición del láser OPO de 10 Hz, se obtenía un espectro promediado en 20

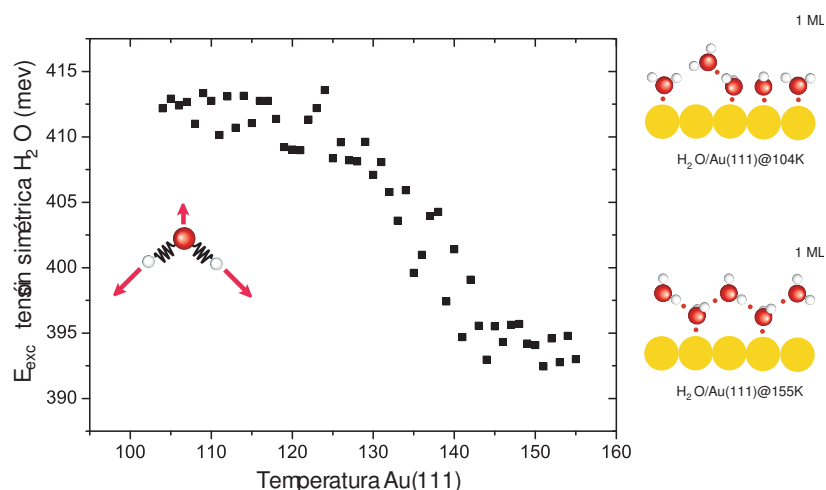


FIGURA 4.32: (Izquierda) 52 Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para la tensión simétrica de 1 ML de H₂O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 104 K y 155 K. Los valores han sido hallados de los espectros de probabilidad de excitación vibracional obtenidos de los espectros de 2PPE. (Derecha) El esquema indica el diferente estado del adsorbato sobre el Au(111) manteniendo la exposición.

s. De esta manera se obtenían espectros con rapidez. El sistema de adquisición se programó de forma que se adquiriese una traza promediada de señal electrónica cada grado de la rampa de calentamiento (se necesitaban tiempos de espera >400 s entre dos medidas consecutivas). En general se trató de que cada espectro de 2PPE medido se correspondiese con un estado metaestable del sistema de trabajo H₂O/Au(111) o D₂O/Au(111).

Se evaluó cada espectro de 2PPE identificando los umbrales de excitación vibracional para el modo ν_2 (flexión) y ν_1 (tensión simétrica). La Figura 4.32 muestra el comportamiento del umbral de excitación del modo ν_1 (tensión simétrica) en función de T. Como puede apreciarse, existe un decrecimiento suave desde el umbral inicial hasta el final al aumentar T, con un punto de inflexión centrado en ≈ 135 K, con un desplazamiento total de ≈ 19 meV.

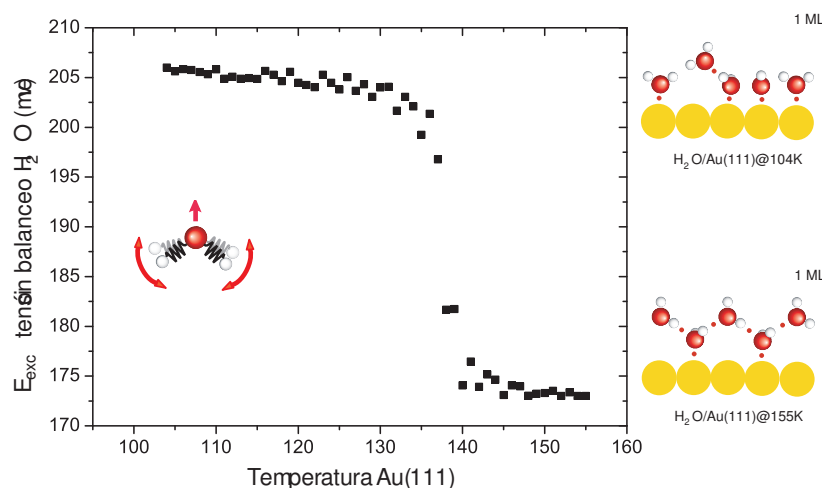


FIGURA 4.33: (Izquierda) 52 Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para el modo de flexión de 1 ML de H₂O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 104 K y 155 K. Los valores han sido hallados de los espectros de probabilidad de excitación vibracional obtenidos de los espectros de 2PPE. (Derecha) El esquema indica el diferente estado del adsorbato sobre el Au(111) manteniendo la exposición.

De igual forma, se evaluó cada espectro de 2PPE identificando los umbrales de excitación vibracional para el modo ν_2 (flexión). La Figura 4.33 muestra el comportamiento del umbral de excitación del modo ν_2 en función de T. En este caso, el decrecimiento es mucho más abrupto en comparación con la Figura 4.32. El punto de inflexión se encuentra a una T similar al caso anterior ≈ 135 K, con un desplazamiento total de ≈ 34 meV.

Como se ha comentado en el párrafo anterior, se repitió el mismo procedimiento para el sistema D₂O/Au(111). En la Figura 4.34 muestra el comportamiento del umbral de excitación del modo ν_1 (tensión simétrica) en función de T. En este caso, el decrecimiento suave es similar al medido para el sistema H₂O/Au(111). El punto de inflexión se encuentra a una T algo superior ≈ 140 K al medido para el sistema H₂O/Au(111), con un desplazamiento total del umbral con la temperatura de ≈ 22 meV.

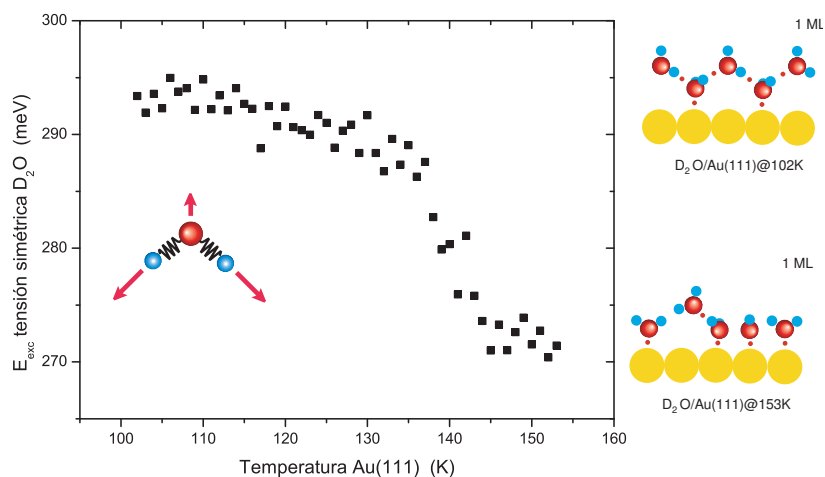


FIGURA 4.34: (Izquierda) 52 Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para la tensión simétrica de 1 ML de D_2O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 102 K y 153 K. Los valores han sido hallados de los espectros de probabilidad de excitación vibracional obtenidos de los espectros de 2PPE. (Derecha) El esquema indica el diferente estado del adsorbato sobre el Au(111) manteniendo la exposición.

La medida del desplazamiento del umbral de excitación vibracional para el modo ν_2 (flexión) en el caso del sistema $D_2O/Au(111)$ es similar al medido para el sistema $H_2O/Au(111)$. La Figura 4.35 muestra 52 valores del umbral en función de T de la muestra de Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 102K y 153K. El decrecimiento abrupto (similar al de la Figura 4.33) con un punto de inflexión centrado a $T \approx 140K$.

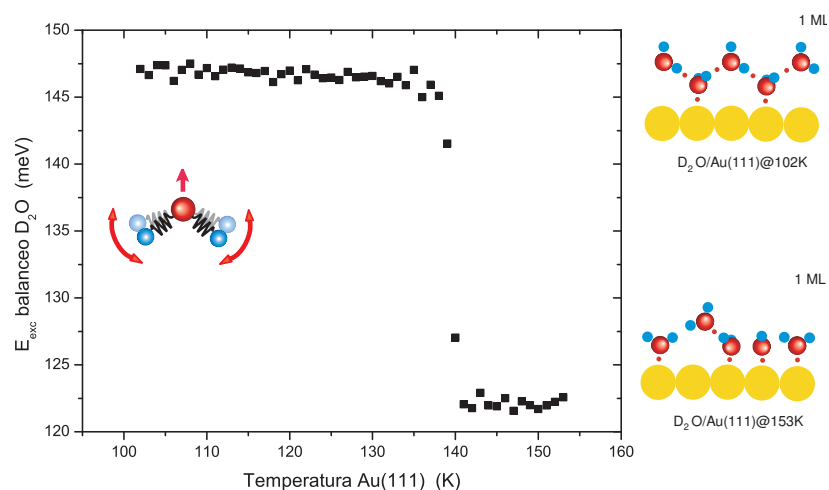


FIGURA 4.35: (Izquierda) 52 Valores experimentales del umbral de excitación vibracional para el balanceo de 1 ML de D₂O condensado sobre Au(111) en el intervalo de temperaturas entre 102 K y 153 K. Los valores han sido hallados de los espectros de probabilidad de excitación vibracional obtenidos de los espectros de 2PPE. (Derecha) El esquema indica el diferente estado del adsorbato sobre el Au(111) manteniendo la exposición.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS: CATÁLISIS LÁSER, MEDIDAS ϕ Y TRANSICIONES INTRABANDA

5.1 CAPTURA ELECTRÓNICA DISOCIATIVA DE ACRILONITRILO (ACN) SOBRE Cu POLICRISTALINO. CATÁLISIS LÁSER

La molécula de ACN en fase gaseosa posee una geometría plana y pertenece, en su estado electrónico fundamental al grupo de simetría C_s . Tiene 15 modos de vibración, todos ellos activos tanto en Raman como en Infrarrojo. Once modos normales se dan en el plano de simetría de la molécula perteneciendo a la representación irreducible A' . Seis modos de tensión: ν_1 , ν_2 y ν_3 tensión asimétrico (XH_2), tensión de (c-H) y simétrico de (CH_2) respectivamente, ν_4 , ν_5 y ν_{11} tensión de los enlaces ($C\equiv N$), ($C=C$) y ($C-C$). Existe un solo modo de deformación ν_6 , dos de flexión ν_7 y ν_8 de (C-H) y ($C-H_2$) y por último dos de flexión ν_{13} y ν_{15} que se corresponden con la flexión de ($C=C-C$) y ($C-C\equiv N$) en el plano de simetría. Los cuatro restantes modos de vibración tiene lugar fuera del plano de simetría y pertenecen a la A'' , e incluyen dos modos de aleteo: ν_9 y ν_{10} que se corresponden con los

TABLA 5.1: Modos vibracionales de ACN en fase gaseosa agrupados por su simetría y ordenados en orden creciente de energía de excitación en meV y cm^{-1} según Halverson et al.¹⁰⁴.

Simetría	Modo vibracional	E (meV)	E (cm^{-1})
A'	ν_1 (C-H) tensión	387	3125
	ν_2 (C-H) tensión	382	3078
	ν_3 (C-H) tensión	377	3042
	ν_4 (C \equiv N) tensión	278	2239
	ν_5 (C=C) tensión	200	1615
	ν_6 (CH ₂) deformación	176	1416
	ν_7 (C-H) flexión	159	1282
	ν_8 (C-H ₂) flexión	136	1096
	ν_{11} (C-C) tensión	108	869
	ν_{13} (C=C-C) flexión	71	570
	ν_{15} (C-C \equiv N) flexión	30	242
A''	ν_9 (CH ₂ =C) aleteo	120	972
	ν_{10} (C=CH-CN) aleteo	118	954
	ν_{12} (C=C) torsión	85	683
	ν_{14} (C-C \equiv N) flexión	45	362

aleteos de (CH₂=C) y (C=CH-CN) respectivamente y dos de flexión: ν_{12} y ν_{14} que se corresponden con la flexión del doble enlace (C=C) y con la flexión de (C-C \equiv N) fuera del plano de simetría del ACN. La Tabla 5.1 muestra las energías de los modos de vibración en infrarrojo del ACN agrupadas por su simetría y ordenadas en orden creciente de energía tanto para la fase gaseosa como la líquida. Se ha seguido la notación de Halverson et al.¹⁰⁴ para la identificación de los modos, ya que esta publicación fue la primera en estudiar y asignar correctamente el espectro vibracional del ACN y sus resultados siguen siendo referencia fundamental, por ejemplo, en la base de datos de NIST.

En la Figura 5.1 se muestra la molécula de ACN identificando cada uno de sus 7 átomos y el plano π respecto al cual es simétrica. A la izquierda se representan los dos modos con simetría A'' de baja energía

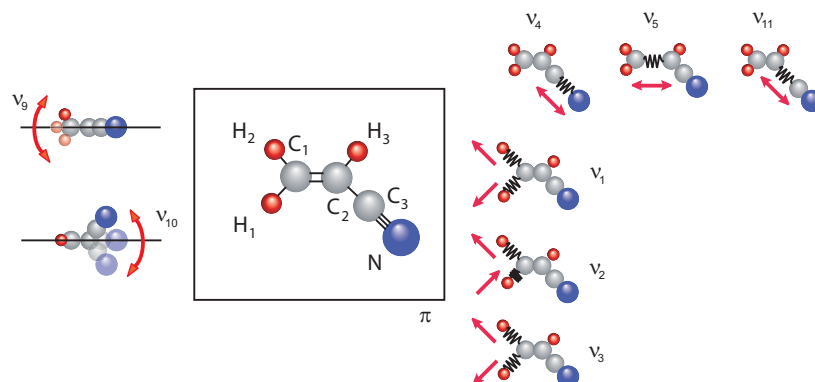


FIGURA 5.1: Representación de la molécula de ACN en fase gaseosa e identificación de sus átomos. A la izquierda se representan los dos modos con simetría A'' de baja energía v_9 y v_{10} relevantes en la Tesis. A la derecha se representan los modos con simetría A' de mayor energía $v_{1,2,3}$, v_4 , v_5 y v_{11} .

v_9 y v_{10} relevantes en la tesis. v_9 implica el aleteo de los hidrógenos H₁ y H₂, mientras que v_{10} el aleteo de H₃ y el grupo CN. A la derecha se representan los modos con simetría A' de mayor energía relevantes en la tesis: los modos de tensión C-H $v_{1,2,3}$ con energías muy similares, y los modos de tensión C≡N (v_4), C=C (v_5) y C-C (v_{11}).

Con el fin de comprobar la pureza espectral del ACN utilizado, se realizaban de ordinario espectros de IR del ACN en fase líquida. En la Figura 5.2 se presenta un espectro típico de ACN líquido medido mediante FTIR, en el que se han identificado todos los modos vibracionales salvo los dos menos energéticos v_{14} y v_{15} ambos con energías inferiores a 50 meV. En la gráfica se representa en la abcisa inferior la energía en cm^{-1} y en la superior su equivalente en meV, mientras que la ordenada ofrece los valores de absorbancia. Cabe destacar la gran intensidad de los modos de aleteo v_9 y v_{10} .

Los enlaces C-H y C-C de la molécula de ACN son de tipo σ mientras que el doble enlace C=C contiene uno σ y otro de carácter π . El enlace C≡N contiene uno de carácter σ y dos de carácter π encontrándose, el par de electrones del átomo de N que no intervienen en el enlace triple, dirigidos hacia fuera de la molécula. El estado electróni-

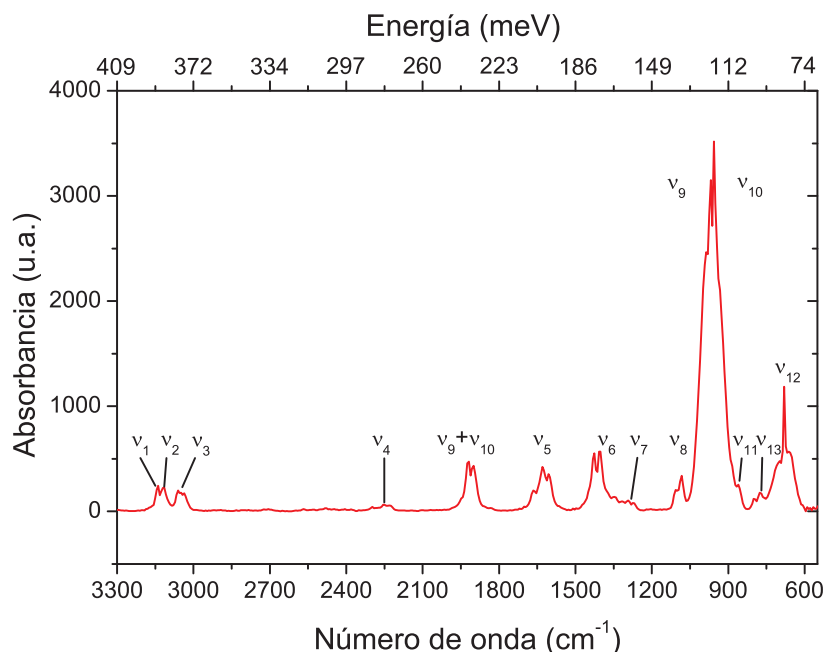


FIGURA 5.2: Espectro de infrarrojo de ACN en fase líquida. Destaca la gran intensidad de las bandas v_9 y v_{10} .

co fundamental \tilde{X}^1A' ha sido caracterizado tanto por espectroscopía de fotoelectrones como por ionización tipo Penning, pudiendo representarse el orbital molecular más externo (en el modelo de partículas independientes) como

$$5a'^2 6a'^2 7a'^2 8a'^2 9a'^2 10a'^2 11a'^2 1a''^2 12a'^2 2a''^2 \quad (5.1)$$

Como se aprecia en la Figura 5.1. el ACN posee una estructura similar al etileno en donde se ha substituido un átomo de H por el grupo CN. El radical cianuro (CN^\bullet) se conoce como pseudohalógeno con afinidad electrónica (3.82 eV)⁹² superior a la de los átomos halógenos como por ejemplo Cl^\bullet y F^\bullet . La notación \bullet no pretende indicar estados electrónicamente excitados, sino enfatizar la presencia de electrones libres. Por ello, el ion cianuro (CN^-) como nucleófilo se usa comun-

mente en la preparación de nitrilos mediante reacciones de desplazamiento nucleofílico de compuestos primarios halogenados.

Parte de la información sobre la estructura electrónica y vibracional de las moléculas proviene del campo de la espectroscopía electrónica, en la cual, generalmente, se hace incidir un haz monocromático de electrones sobre una muestra gaseosa a estudio. La información espectroscópica se obtiene del análisis en ángulo y energía del haz de electrones transmitido. Como comentamos en la Introducción, la colisión electrón-molécula puede provocar diferentes escenarios: desde una colisión elástica, una excitación vibracional o electrónica de la molécula, hasta una ionización y una captura electrónica disociativa (DEA).

Durante la década de los 70 y los 80 el esfuerzo experimental se centró en el estudio sistemático de la captura electrónica por compuestos halogenados en fase gaseosa sin embargo, el conocimiento sobre la captura electrónica en nitrilos como el ACN era bastante limitado.

La sección eficaz para la captura electrónica disociativa σ_{ced} puede escribirse¹⁰⁵ en la forma:

$$\sigma_{ced} = \sigma_0 P \quad (5.2)$$

en donde σ_0 es la sección eficaz para la captura electrónica y P la probabilidad de que el ion molecular transitorio, una vez formado, se disocie en vez de decaer mediante autoeyección del electrón (fenómeno conocido como *autodetachment*). La que podemos llamar probabilidad de supervivencia del ion transitorio P podemos a su vez expresarla como:

$$P = \exp\left(-\frac{\tau_s}{\tau_a}\right) \quad (5.3)$$

en donde τ_a es la vida media de autoeyección y τ_s es el tiempo que necesitan los fragmentos para alejarse lo suficiente en el proceso de disociación de forma que se impida la autoeyección del electrón. Co-

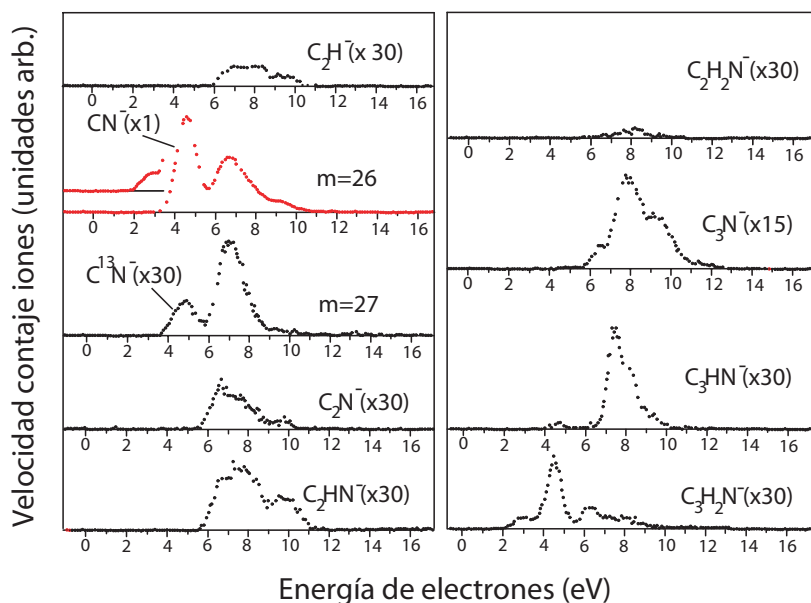


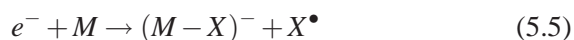
FIGURA 5.3: Medidas experimentales de producción de iones negativos para procesos de captura electrónica disociativa del acrilonitrilo (CH_2CHCN). El eje de las abscisas muestra la energía cinética de los electrones. El eje de las ordenadas muestra el número de electrones detectados por unidad de tiempo. Adaptado de¹⁰²

mo se demostró para moléculas poliatómicas halogenadas la probabilidad de supervivencia no difiere mucho de la unidad, por lo que σ_{ced} depende fundamentalmente de σ_0 que es inversamente proporcional a la energía cinética de electrón E_{kin} ¹⁰⁶:

$$\sigma_0 \approx \frac{1}{E_{kin}} \quad (5.4)$$

por lo que la sección eficaz para la formación de iones negativos será mayor para resonancias de baja energía comparada con las de alta energía.

Con el fin de poder identificar los posibles canales del proceso de disociación, se tiene que considerar el balance energético para el proceso de captura disociativa



cuyo balance energético puede escribirse como

$$E_{ap}(M - X)^{-} = D[(M - X) - X] - EA(M - X) + E^* \quad (5.6)$$

en donde (M-X) es el ion creado, X^{\bullet} el resto de la molécula que puede encontrarse en un estado excitado, E_{ap} es la energía de aparición, es decir, es la mínima energía cinética de los electrones incidentes para la cual comienza la detección de iones productos del proceso de DEA, D es la energía de disociación del enlace, EA la afinidad electrónica y E^* el exceso de energía del proceso.

Las primeras medidas de DEA de ACN (CH_2CHCN) en fase gaseosa fueron realizadas a principios de los años 70¹⁰⁷. Sin embargo estos resultados adolecían de una pobre resolución en la energía de los electrones ya que muchas de las medidas se realizaron sin el uso de un monocromador de electrones. El primer estudio de alta resolución (anchura a media altura en energía del haz de electrones incidente de aproximadamente 0,1 eV) de los procesos DEA en fase gaseosa se centró en el estudio de los iones negativos creados al interaccionar electrones con energías cinéticas entre 0 y 16 eV con un flujo efusivo de ACN¹⁰². Como se puede observar en la Figura 5.3 la principal característica en el proceso de DEA es la magnitud de la sección eficaz para la formación de CN^{-} en comparación con el resto de los iones negativos (espectro en rojo en la Figura 5.3).

Cálculos MNDO parecen indicar que, en general para nitrilos saturados, el OM ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) en los aniones es el orbital antienlazante π_{CN}^* , es decir, prácticamente toda la carga extra se localiza en el grupo CN. La captura electrónica que conlleve una disociación del nitrilo para dar $\text{CN}^{-} + \text{R}^{\bullet}$ deberá estar asociada a la ruptura de un enlace σ y por lo tanto a una transferencia de energía del enlace π_{CN} al σ_{CC} . El balance energético resultaría por tanto¹⁰²:

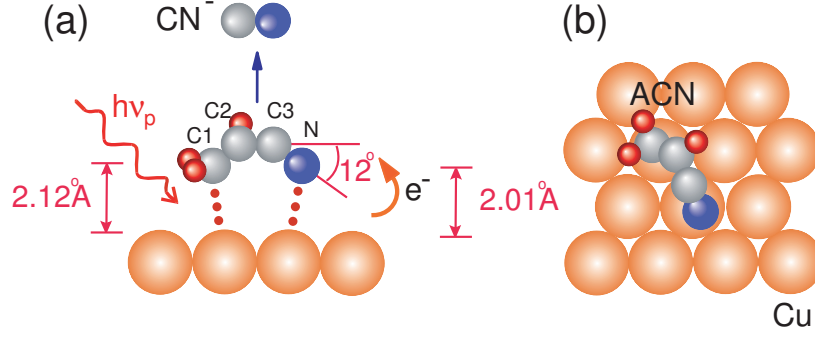


FIGURA 5.4: (a) Vista lateral de la geometría de adsorción más probable del ACN sobre Cu¹⁰⁸. Se han señalado algunos parámetros geométricos relevantes. El proceso DEA se desarrolla de manera indirecta gracias a la emisión termoiónica producida por un pulso láser de mIR. (b) Vista superior de la geometría de adsorción.

TABLA 5.2: Parámetros estructurales (distancias de enlace y ángulo) del ACN gaseoso y adsorbido sobre clúster de Cu según cálculos de Crispin et al.¹⁰⁸

Complejo	Distancia enlace (Å)				Ángulo (°)
	C ¹ C ² /C ² C ³	C ³ N/C ¹ Cu	C ² Cu/C ³ Cu	NCu	C ² C ³ N
ACN	1,336/1,410	1,169/...	.../...	...	180
[ACN-Cu _x	1,421/1,373	1,197/2,12	2,32/2,42	2,01	168

$$e^- + CH_2CHCN \begin{cases} \rightarrow CN^- + C_2H_3^\bullet & (m = 26, \Delta H_0 \approx 1,6 eV) \\ \rightarrow C_2H_2^{-\bullet} + HCN & (m = 26, \Delta H_0 \approx 3,7 eV) \\ \rightarrow CHN^{-\bullet} + C_2H_2 & (m = 27, \Delta H_0 \approx 4,2 eV) \\ \rightarrow C_2H_3^- + CN^\bullet & (m = 27, \Delta H_0 \approx 4,8 eV) \end{cases} \quad (5.7)$$

Por lo tanto la energía de aparición E_{ap} para el CN^- es $\approx 1,6$ eV para el caso de la molécula de ACN en estado gaseoso. Es decir, electrones con energía cinética inferior a 1,6 eV no generarán iones CN^- .

Mientras que los procesos DEA de moléculas en fase gaseosa se han caracterizado extensamente y se conocen relativamente bien, éstos mismos sobre moléculas en fase condensada son relativamente de-

sconocidos ya que la adsorción molecular modifica radicalmente el escenario de estos procesos.

En concreto, la adsorción del ACN sobre una superficie metálica (en este caso Cu policristalino) modifica la geometría de la molécula y contempla la aparición de nuevos enlaces entre sustrato y adsorbato. La Tabla 5.2 muestra distintos parámetros estructurales calculados en el nivel LSD (Local Spin Density) para ACN gaseoso y ACN condensado, según la geometría de adsorción más probable, en clústeres de Cu¹⁰⁸. Se ha promediado parámetros estructurales calculados de clústeres desde x=9 átomos hasta x=20 átomos. Como se observa en la Tabla 5.2 el parámetro que más varía entre la fase gaseosa (ver Figura 5.1) y la condensada (ver Figura 5.4(a)) es el ángulo entre los átomos C₂C₃N desde 180° hasta 168°. El resto de distancias interatómicas también se modifican debido a la creación de enlaces con la superficie de Cu.

Tal y como se muestra en la Figura 5.4(a), el proceso DEA se desencadena de manera indirecta. Un haz láser de mIR (9-11 μm) calienta la superficie de Cu policristalino hasta 710 K generando una señal de termo-electrones que a su vez crean CN⁻ bajo captura del electrón por el ACN quimisorbido en el Cu. La Figura 5.4(a) muestra la geometría de adsorción más probable desde un punto de vista lateral mientras que la Figura 5.4(b) muestra una vista superior de la misma.

Como se observa en la Figura 5.4, la quimisorción tiene lugar bajo la creación de enlaces σ entre el C₁-Cu y el N-Cu. Cálculos DFT del clúster [Cu₂₀-ACN¹⁰⁸ ofrecen una LDOS (Local Density of States) para el orbital 2p_x del átomo de N, el la cual el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) π₁^{*} del ACN gaseoso se sitúa 1,3 eV por encima de E_F del Cu. Dichos cálculos predicen una división del LUMO bajo quimisorción en tres estados vacíos dos de ellos con menor energía que la del LUMO inicial. Los tres estados se sitúan en energías de 0,42 eV, 0,83 eV y 1,46 eV por encima de E_F. Los mismos cálculos sitúan el HOMO π₂ del ACN gaseoso 3,1 eV por debajo de E_F y su división en tres estados ocupados con energías 3,75 eV 4,16 eV y 4,79 eV por debajo de E_F.

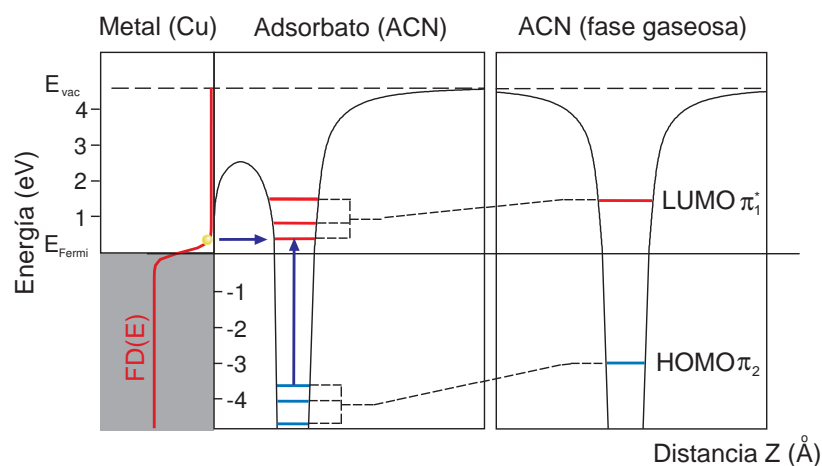


FIGURA 5.5: Según la molécula de ACN se aproxima a la superficie la presencia del metal disminuye y divide en varios estados los niveles LUMO y HOMO de la molécula en estado gaseoso.

Como se demostró en el Apartado 4.1. la incidencia rasante de un haz láser de mIR ($10 \mu\text{m}$) sobre una superficie de Cu policristalino calienta el metal generando electrones calientes que pueblan niveles energéticos por encima de E_F . Estos electrones no poseen suficiente energía como para abandonar el metal ya que energéticamente se encuentran por debajo de E_{vac} . Sin embargo pueden tunear a los niveles vacíos de los LUMO del ACN quimisorbido siendo capturados por el grupo CN. De forma equivalente al proceso en fase gaseosa, en fase condensada la captura electrónica conllevará una disociación del nitrilo para dar $\text{CN}_{ad}^- + \text{R}_{ad}^\bullet$ mediante ruptura de un enlace σ enlazante entre C^2 y C^3 y por lo tanto una transferencia de energía del enlace π_{CN} al σ_{CC} . En fase condensada, la energía de aparición E_{ap} para el $\text{CN}^{-1} \approx 0 \text{ eV}$. Es decir, mediante el tuneo desde el sustrato al adsorbato, no existe un umbral de energía cinética para los procesos DEA del ACN quimisorbido en Cu policristalino con producción de iones CN^{-1} tal y como se observaba en la Figura 4.6 en contraposición con el proceso DEA en fase gaseosa con umbral de 1,6 eV.

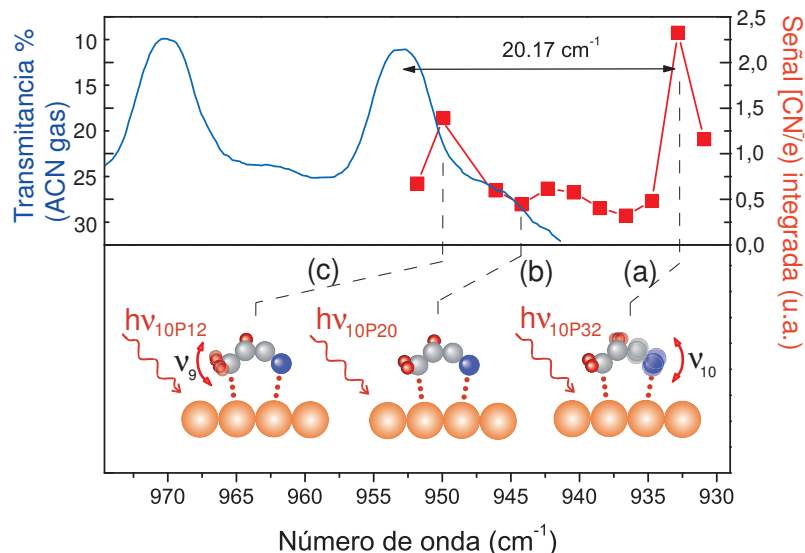


FIGURA 5.6: Línea continua azul representa el espectro FTIR del ACN gaseoso¹⁰⁹ en cm^{-1} . Se muestra el espectro (cuadrados en rojo) del cociente CN^-/e en función de la longitud de onda (en cm^{-1}) del láser para el caso del ACN quimisorbido en Cu. Ambos espectros se encuentran desplazados 20.17 cm^{-1} uno con respecto del otro. Se han identificado tres casos en el espectro del cociente CN^-/e : (a) el láser de CO_2 es resonante con el modo ν_{10} en fase condensada, (b) el láser de CO_2 no es resonante con los modos y (c) el láser es resonante con el modo ν_9 en fase condensada. Adaptado de⁹⁵.

Con el fin de lograr la catálisis láser de los procesos DEA, se decidió variar la longitud de onda del láser de CO_2 de modo que se incrementase la producción de iones CN^- . Para ello se buscó la excitación vibracional del modo ν_{10} con el fin de debilitar el enlace σ entre C^2 y C^3 . Dicha excitación quedará en parte impedida o frustrada por el enlace σ entre N (del grupo CN) y la superficie de Cu. La Figura 5.6 en trazo azul continuo el espectro de transmitancia (en tanto por ciento) de ACN gaseoso en el que se muestra el mismo espectro de infrarrojo de la Figura 5.2 pero en un intervalo comprendido entre 940 y 980 cm^{-1} ¹⁰⁹. El máximo de menor energía (954 cm^{-1}) se corresponde con la excitación del modo ν_{10} , es decir el aleteo -H y $-\text{C}^3\text{N}$ mientras que el

más energético (972 cm^{-1}) se corresponde con la excitación del modo ν_9 , es decir, el aleteo de H_2 .

Bajo la quimisorción del ACN en Cu policristalino se observa que el cociente entre la señal de CN^- y electrones alcanza su mínimo (cuadros rojos sólidos, cociente de los resultados experimentales de las Figuras 4.8(a) y (b)) para un valor de longitud de onda del láser no resonante con un modo vibracional del ACN adsorbido (línea 10P20 del láser de CO_2). La producción de CN^- alcanza su máximo cuando el proceso de DEA en superficie se inicia con una longitud de onda resonante con el modo ν_{10} (línea 10P32 del láser de CO_2) siendo el cociente CN^-/e^- más de 5 veces el obtenido para el caso de la línea 10P20. La excitación del modo ν_9 mediante la línea 10P14 también incrementa el cociente CN^-/e^- pero en menor medida que en el caso de la 10P32, siendo el cociente 3 veces superior al caso de la línea no resonante 10P20.

Si presentamos los cocientes de las señales de CN^- y electrones en función de la longitud de onda del láser de CO_2 para un intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 931 cm^{-1} (10P34) hasta 952 cm^{-1} (10P12) comprobamos que su perfil reproduce el espectro del ACN en fase gaseosa desplazado $20,17\text{ cm}^{-1}$ hacia el rojo. Podemos resaltar, que además de reproducir los dos picos del espectro en fase gaseosa del ACN, (correspondientes a las líneas 10P14 y 10P32) también se duplica una pequeña estructura centrada en 942 cm^{-1} (correspondiente a la línea 10P20). Este fenómeno de desplazamiento del espectro IR al pasar de la fase gaseosa a la fase condensada es típico de procesos de quimisorción de moléculas sobre una superficie. Dicho desplazamiento puede ser tanto hacia el azul como hacia el rojo. Los resultados de la Figura 5.6, demuestran la selectividad vibracional como proceso catalítico en donde se puede, sintonizando la longitud de onda del láser modificar el rendimiento del proceso de DEA para generar CN^- .

5.2 MEDIDA DE LA FUNCIÓN TRABAJO DE Cu(100), ACN/ Cu(100), Au(111), H₂O/Au(111) Y D₂O/Au(111)

Existen varios métodos que permiten evaluar la función de trabajo ϕ de un sólido¹¹⁰, desde métodos basados en la emisión por campo, sonda tipo Kelvin que hace uso de un capacitor vibrando, o el llamado método de diodo¹¹¹. Quizás los dos métodos más populares para la medida de ϕ son los basados en la emisión termoiónica (descrita en el Apartado 4.1) y en la emisión de fotoelectrones. Para cierta temperatura T , existe un número de electrones que ocupan estados por encima de la Energía de Fermi E_F , de forma que fotones con energía superior a un umbral $h\nu_0$ generan fotoemisión. La fotocorriente I de saturación de un metal homogéneo a T dada viene dado por:

$$I = B (k_B T)^2 F \cdot \left(\frac{h\nu - \phi}{k_B T} \right) \quad (5.8)$$

en donde B es un parámetro que depende del material y F es la función de Fowler definida en la ecuación 4.3 que L.A. DuBridge generalizó para calcular la máxima energía de fotoemisión de los electrones para cualquier temperatura¹¹². Inicialmente Fowler propuso ajustar los datos experimentales representando $(k\nu/kT)$ en las abscisas y $\log(I/T^2)$ en las ordenadas, de forma que se evaluase el parámetro B y ϕ . Esta forma de trabajo se sigue usando en la actualidad¹¹³. Sin embargo, para valores de $h\nu - \phi > 2k_B T$ la ecuación 4.7 puede aproximarse por $I \propto (h\nu - \phi)^2$, de forma que en la práctica para hallar ϕ se representa $I^{1/2}$ frente a $h\nu$, siendo ésta la representación usual de trabajo en la actualidad.

A modo de ejemplo, la Figura 5.7(a) muestra unos resultados adaptados de Monchicourt et al.¹¹⁴ en donde se midió la función trabajo de una superficie granulosa de Ag mediante la excitación de plasmones superficiales. La Figura 5.7(a) muestra en gris la zona de trabajo en donde la fotocorriente $I^{1/2}$ se comporta de forma lineal. Por debajo de esa zona, los resultados experimentales se alejan del ajuste, por lo que, es necesario extrapolar el ajuste lineal hasta el punto de corte con el

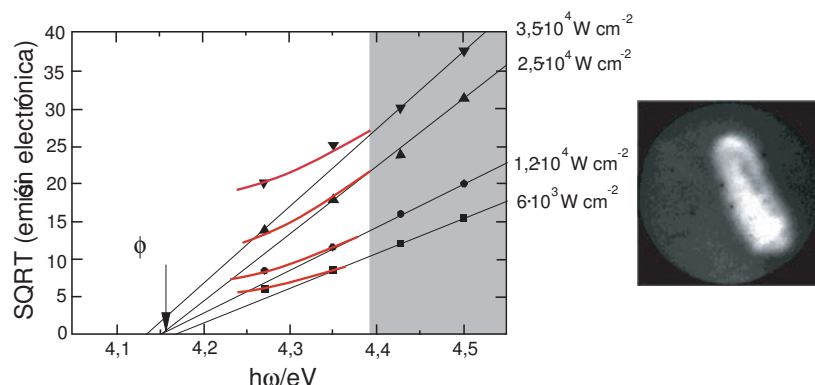


FIGURA 5.7: Izquierda: Medidas experimentales de la función trabajo (ϕ) para Ag adaptado de ¹¹⁴. Como se puede observar, las medidas se alejan del comportamiento lineal cerca del umbral de fotoemisión, por lo que el valor de ϕ debe extrapolarse. Derecha: Imagen de PEEM (Photoelectron Emission Microscopy) de un melanosoma de origen bovino obtenido con $h\nu=240$ nm ¹¹⁵.

eje $h\nu$ para obtener $\phi = h\nu_0$. La medida de la función trabajo es también básica en cualquier trabajo que necesite caracterizar la superficie de trabajo con el fin de obtener imagen como la que se muestra a la derecha en la Figura 5.7(b). La Figura muestra una imagen PEEM de un melanosoma de origen bovino obtenido con $h\nu=240$ nm ¹¹⁵.

Sin embargo, este método adolece de ciertas desventajas. Dado que es necesario trabajar en el rango $h\nu - \phi > 2k_B T$, para la mayoría de metales, obliga a trabajar con fotones en UV, lo que en el caso de presencia de moléculas adsorbidas en la superficie podría generar transiciones electrónicas indeseadas. Además como se ha mostrado, es un método indirecto que necesita de la extrapolación desde el intervalo de valores lineales para la obtención de ϕ . Por último se calienta de modo innecesario la muestra, generando electrones secundarios que disminuyen la resolución de la técnica, la cual se encuentra entre los $\pm 0,05$ eV hasta los $\pm 0,2$ eV.

Como método para la caracterización de $\phi_{Cu(100)}$ se optó por la fotoemisión umbral Th-2PPES en donde el uso de dos fotones de luz visible equivalen a un fotón de UV. De este modo, se evitan efectos

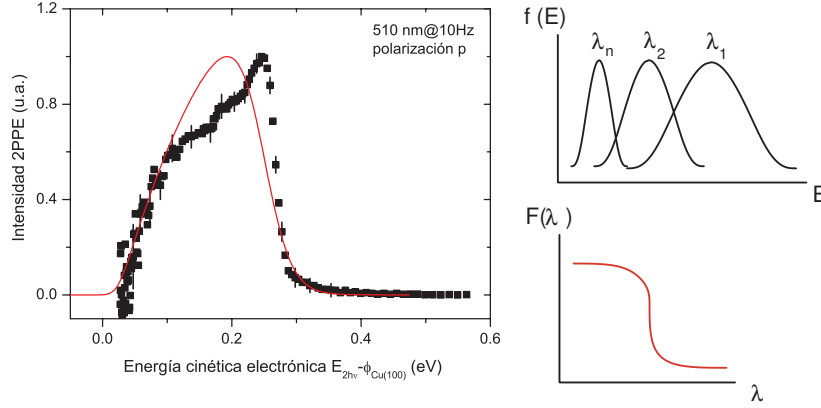


FIGURA 5.8: Izquierda: la función $f(E, \lambda)$ en trazo rojo continuo, simula los resultados experimentales, en este caso un espectro de 2PPE generado con $\lambda=510$ nm, representado en cuadrados sólidos. Derecha: las distribuciones de fotoelectrones $f(E)$, varían su anchura espectral al modificar la λ_i del láser que genera la fotoemisión. La función $F(\lambda)$ presenta un comportamiento tipo escalón.

relacionados con posibles adsorbatos (intencionadamente adsorbidos o no), transiciones electrónicas de los mismos, el calentamiento de la muestra y se intentó la medida directa de ϕ .

Para ello, se varió la energía de excitación del láser barriendo en energía por encima de la función trabajo (caso a en Figura 4.11), cerca de valor de ϕ (caso b en Figura 4.11) y por debajo de la barrera de la función trabajo caso c en Figura 4.11). De esta manera se pudo hallar el umbral energético de los espectros de fotoemisión.

Podemos describir la distribución de fotoelectrones mediante la función de ajuste f

$$f(E, \lambda, w) = s(E, \lambda) * g(E, w) \quad (5.9)$$

que se definirá como la convolución de las funciones s y g , en donde s representa la distribución esperada con una resolución instrumental finita dada por:

$$s(E, \lambda) = D(E, \lambda)Z(E)f_F(E) \quad (5.10)$$

en donde $f_F(E)$ es la distribución de Fermi para una muestra a $T=300K$. $D(E, \lambda)$ ¹¹⁶ es una distribución definida como la densidad de estados (Density of States o DOS) permitidos que pueden ser excitados con fotones de energía $2h\nu$ calculada por Burdick¹¹⁷ para el intervalo $[\phi - 2hc\lambda^{-1}, 0]$ y cero fuera de este intervalo. $Z(E)$ se define como una función de ajuste de carácter fenomenológico que modela la diferente eficiencia de detección para los electrones cerca del régimen de extracción sin campo eléctrico tal y como se propuso Mann et al.¹¹⁸. El comportamiento de $D(E, \lambda)$ para valores cercanos a E_F se asemeja a una línea recta que decrece al aumentar la energía, mientras que $Z(E)$ se escogió como una función lineal que decrece al disminuir la energía. La distribución g es una distribución normalizada que incluye la resolución espectral finita w del espectrómetro de electrones utilizado en los experimentos y que se escribe como:

$$g(E, w) = N \exp\left(-\frac{E^2}{2w^2}\right) \quad (5.11)$$

en donde N es un factor de normalización. Por lo tanto, para el valor experimental de w , $f(E, \lambda)$ simula a la distribución de fotoelectrones tal y como se muestra en la Figura 5.8. Teniendo en cuenta la $f(E, \lambda)$ calculada en la ecuación 5.9 y definiendo $F(\lambda)$ como la función integral de la distribución electrónica para cierta longitud de onda de la luz láser tenemos

$$F(\lambda) = \int_{E_{vac}}^{E_{kin}^{max}} f(E, \lambda) dE \quad (5.12)$$

de donde se puede obtener el valor de la función trabajo del gráfico de $F(\lambda)$ frente a λ . Este método permite trabajar con espectros de baja resolución sin la necesidad de interpolar las medidas experimentales. Para el Cu(100) se midió un conjunto de 17 espectros desde $\lambda=505$ nm hasta $\lambda=590$ nm (es decir, un intervalo de 85 nm) tomando un espectro cada 5 nm. Como se muestra en la parte izquierda de la Figura 5.9, la integración de la distribución electrónica para cada λ (puntos cuadrados) ofrece un comportamiento tipo escalón con un punto de inflexión

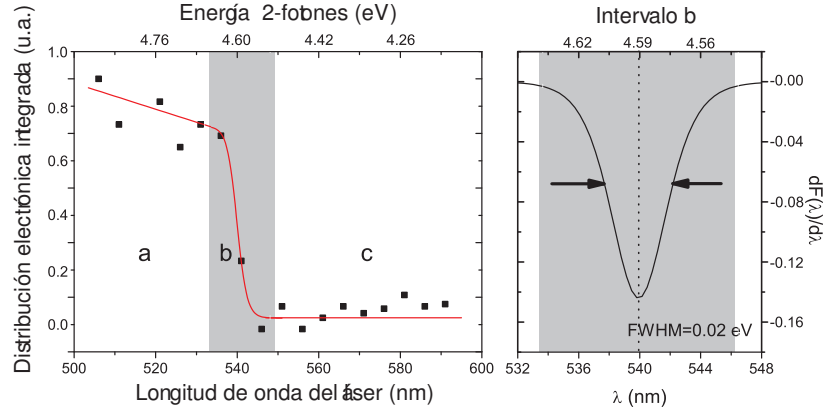


FIGURA 5.9: El gráfico de la izquierda muestra en cuadrados en negro la señal integrada de las distribuciones electrónicas para cada longitud de onda del láser en pasos de 5 nm. Pueden identificarse tres intervalos: (a) en donde $2h\nu$ es mayor que la función trabajo de Cu(100), (b) en donde $2h\nu$ cobra un valor cercano a ϕ y (c) en donde $2h\nu$ es menor que ϕ . El punto de inflexión ofrece el valor de ϕ . En trazo rojo continuo se representa la función $F(\lambda)$ la cual ajusta correctamente los datos experimentales. Derecha: se representa la derivada de $F(\lambda)$ en el entorno del umbral. Su anchura ofrece el error experimental en la medida de ϕ .

centrado en el valor de la función trabajo $\phi_{Cu(100)}$. El ajuste ofrece un valor para ϕ de $\phi = 4.59$ eV, que concuerda con un valor ya publicado¹⁰⁰. La función $F(\lambda)$ (línea en rojo continua de la gráfica izquierda de la Figura 5.9) se ajusta a los valores experimentales. Diferenciando $F(\lambda)$ se puede obtener una estimación del error en la función de trabajo. Tal y como se muestra en la gráfica derecha de la Figura 5.9, la anchura a media altura (FWHM) de la función derivada ofrece una estimación en el error de $\Delta\phi = \pm 0.01$ eV. Por lo tanto, este método bajo las mismas condiciones experimentales que el anterior ofrece un error un orden de magnitud inferior al método tradicional consistente en la medida de la anchura de las distribuciones de fotoelectrones y que, como se mostró en el Apartado 4.2.1. ofrece una estimación del error de $\Delta\phi = \pm 0.12$ eV.

En el caso del Au(111), se procedió a medir la función trabajo siguiendo el mismo procedimiento empleado para el sistema ACN/Cu-

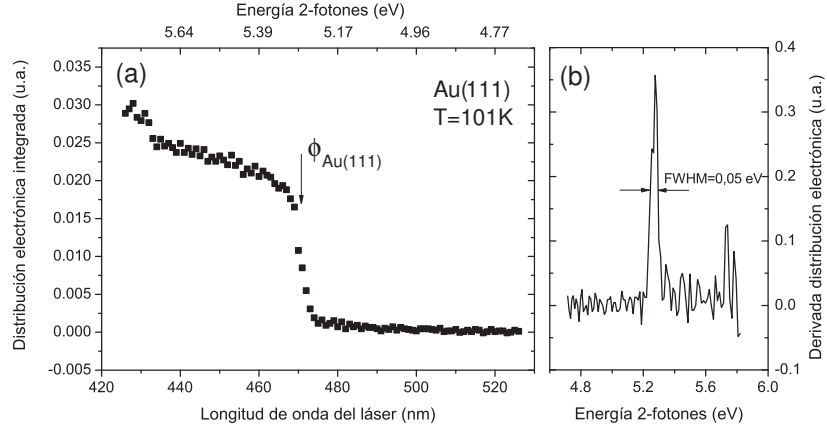


FIGURA 5.10: El gráfico muestra (a) la traza de señal electrónica integrada para Au(111) sin exposición a H_2O para valores λ_{laser} comprendidos entre 426 y 526 nm. Se ha señalado con una flecha el punto de inflexión que se corresponde con el valor de ϕ para esta temperatura ($T=101K$). (b) muestra la derivada de la señal electrónica integrada en función de la energía. Su máximo se corresponde con $\phi_{Au(111)}$ y su anchura a media altura (FWHM) el error estimado.

(100). La Figura 5.10(a) muestra el espectro ya presentado en el Capítulo de Resultados (Figura 4.12) de la señal electrónica integrada del Au(111) sin exposición a H_2O para valores λ_{laser} comprendidos entre 426 y 526 nm. Dado el gran número de datos medidos, en comparación con el sistema ACN/Cu(100), se pudo derivar directamente la distribución integrada (Figura 5.10(b)) para hallar el punto de inflexión que localiza el valor de función trabajo con su error. En este caso, el valor de función de trabajo obtenido $\phi=5,27\pm0,05$ eV, en acuerdo con un valor de ϕ recientemente publicado¹¹⁹. Resulta interesante destacar un aumento de la señal electrónica integrada para valores cercanos a 430 nm. Como se comentó en el Capítulo de Resultados y se mostró en la Figura 4.12, tiempos de exposición $t_{exp}=120s$ definen en límite entre el régimen de la sub-monocapa ($t_{exp}<120s$), monocapa ($t_{exp}\approx120s$) y multicapa ($t_{exp}>120s$). La función trabajo medida ϕ , se reduce, desde el valor inicial para $t_{exp}=0s$, $\phi=5,27$ eV, hasta el valor $\phi=4,86$ eV que se corresponde con la creación de la primera monocapa para $t_{exp}=0s$. Para valores de exposición de H_2O superiores a la

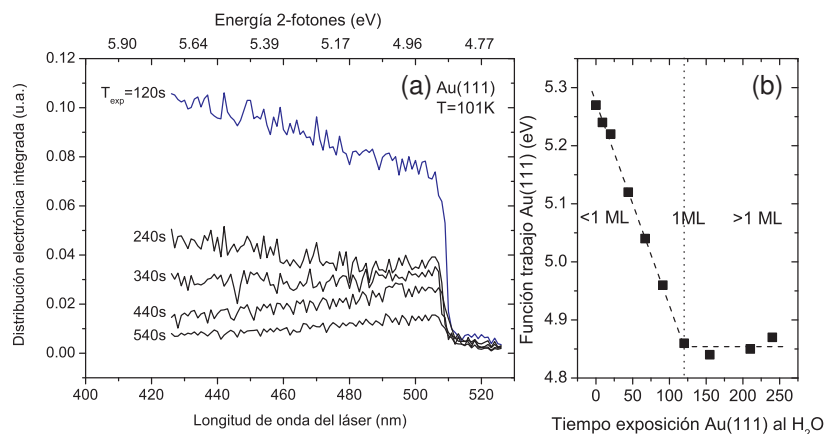


FIGURA 5.11: (a) Distribuciones electrónicas integradas en función de la λ del láser para Au(111) para $T(\text{muestra})=101\text{K}$ y tiempos de exposición t_{exp} de H₂O superiores a 120 s. Como puede observarse, la señal disminuye pero ϕ se mantiene constante, hecho que indica la creación de multicapas. (b) Valores de ϕ en función del tiempo de exposición.

monocapa ($t_{exp}=240\text{s}$), es decir, en el régimen de la multicapa, el valor de la función trabajo de Au(111) se mantiene constante al valor de $\phi=4,86\text{ eV}$ tal y como se mostró en la Figura 4.12.

En la Figura 5.11(a) se muestran de forma excepcional resultados no mostrados en el Capítulo 4 de señal electrónica integrada del Au(111) con $t_{exp} \geq 120\text{ s}$, es decir, en el régimen de multicapa. Como se puede observar, el punto de inflexión aparece, para cualquier exposición, a valores cercanos a $\lambda \approx 510\text{ nm}$, que se corresponde con una $\phi(\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111))=4,86\text{ eV}$, constante en el intervalo de exposiciones medidas. Sin embargo, puede apreciarse como la señal integrada decae al aumentar las exposiciones. Todas las trazas se midieron para una temperatura constante de la muestra de $T=101\text{ K}$. La Figura 5.11(b) muestra los valores de ϕ para el sistema H₂O/Au(111) en tres intervalos: (i) intervalo submonocapa, en donde la señal muestra un comportamiento lineal decreciente con el tiempo de exposición, (ii) zona de monocapa, para $t_{exp} \geq 120\text{ s}$ y (iii) intervalo multicapa, en donde

TABLA 5.3: Valores de función de trabajo para Au(111) medidas por distintas técnicas experimentales comparadas con el valor obtenido en la presente Tesis. Debajo, decremento de la función trabajo para el Au(111) bajo exposición a H_2O .

Sistema	ϕ (eV)	Grupo	Método (Año)
Au(111)	5,24	Wang et al. ¹¹⁹	PES(2007)
Au(111)	5,31	Woodruff et al. ¹²⁰	IPES(1986)
Au(111)	5,4	Lindstrom et al. ¹²¹	2PPE(2005)
Au(111)	5,27	Presente Tesis	2PPE
$H_2O/Au(111)$	$\Delta\phi = -0,6$	Heras et al. ¹²²	(1980)
$H_2O/Au(111) H\downarrow BL$	$\Delta\phi = -0,2$	Schnur et al. ¹²³	DFT(2011)
$H_2O/Au(111) H\downarrow BL$	$\Delta\phi = -0,35$	Schnur et al. ¹²³	DFT(2011)
$H_2O/Au(111)$	$\Delta\phi = -0,41$	Presente Tesis	2PPE

la señal muestra un comportamiento lineal constante con el tiempo de exposición.

La Tabla 5.3 muestra un resumen comparado de los valores de ϕ para el Au(111) sin y con exposición al H_2O . Como puede apreciarse, el valor de $\phi_{Au(111)}$ es comparable al obtenido mediante diferentes técnicas experimentales. En el caso del sistema $H_2O/Au(111)$, el valor obtenido es 0,19 eV inferior al valor experimental obtenido por Heras et al.¹²².

5.3 EMISIÓN DE ELECTRONES POR DOS FOTONES DE Cu(100)

5.3.1 TRANSICIONES INTRABANDA ENTRE ESTADOS DE VOLUMEN DE Cu(100) GENERADAS MEDIANTE FOTOEMISIÓN UMBRAL POR DOS FOTONES

La excitación vibracional de una molécula adsorbida mediante fotoelectrones requiere un conocimiento amplio de los espectros de fotoemisión de la superficie. En el caso concreto de la excitación de ACN adsorbido sobre Cu(100) mediante una fotocorriente de electrones de muy baja energía, es necesario la caracterización intensiva de los espectros de fotoemisión del Cu(100) para su posterior comparación con los espectros de fotoemisión del sistema ACN/Cu(100).

2PPES, como espectroscopía electrónica de baja energía, es muy sensible a la emisión de electrones cercanos a la superficie (recordemos que el camino libre medio de un electrón con energía cinética de orden de 1 eV es $\approx 500\text{\AA}$ ¹²⁴). Por lo tanto resulta una tarea complicada la identificación de transiciones entre bandas electrónicas de volumen en los espectros de 2PPE. De hecho no existen muchas publicaciones que presenten resultados de 2PPE de estados de volumen.

Quizás un buen ejemplo es el trabajo pionero de Giesen et al. de 2PPE sobre Ag(111) y Cu(111)¹²⁵ en donde entre otros hallazgos encontraron para Ag(111) un estado intermedio no-ocupado 1,92 eV por encima de E_F al cual no pudieron justificar su origen como estado de volumen o superficial. El trabajo tuvo que esperar casi tres lustros hasta que se demostró que no existía ningún estado intermedio y que el estudio de Giesen et al. se correspondía a una transición entre bandas de volumen sp ¹²⁶, transición observada en Cu(111) un año más tarde¹²⁷.

En la primera fila de los llamados metales de transición, las bandas de energía electrónica son el resultado del solapamiento entre los orbitales $3d$ y $4s$ formándose las denominadas bandas sp y d . Dado que los orbitales sp poseen un carácter menos localizado, existe un solapamiento mayor entre átomos vecinos por lo que crean bandas de energía electrónica anchas con baja densidad de niveles de energía electrónica (density of states o DOS), mientras que, en el caso de los orbitales d el solapamiento es inferior al tener un carácter mucho más localizado, creándose bandas mucho más estrechas con alta densidad de niveles. Dicho comportamiento puede observarse en la Figura 5.12(a) en donde se muestran las bandas de energía electrónica del Cu para algunas direcciones de alta simetría adaptado de Eckardt et al.¹²⁸. Como se muestra en la Figura 5.12(a) las bandas d (señaladas mediante una franja gris) se localizan entre 2 y 3 eV por debajo de E_F : el espectro de absorción de luz visible será el resultado de transiciones interbanda desde d hasta sp con un umbral $\approx 2\text{eV}$ responsable del color del Cu. Las bandas sp se encuentran mucho más deslocalizadas y cruzan E_F . 5.12(b) muestra la DOS de un clúster de 20 átomos de Cu

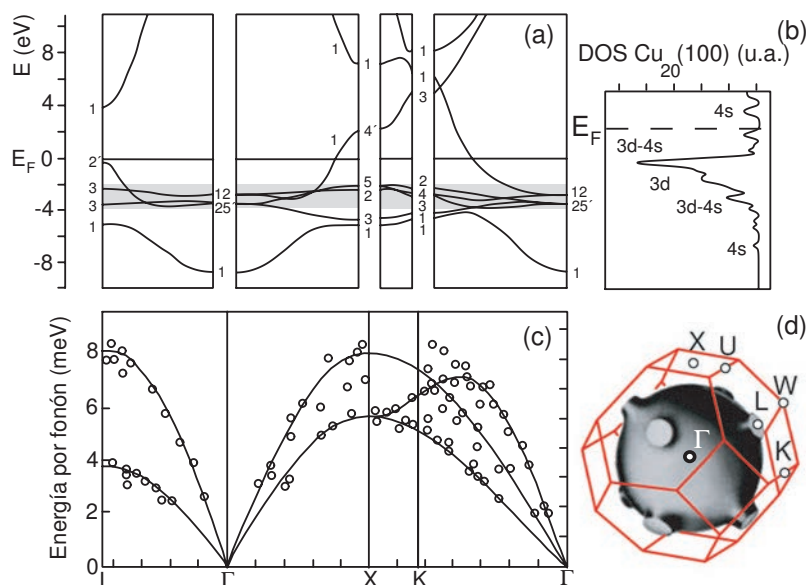


FIGURA 5.12: (a) bandas de energía electrónica del Cu para las direcciones en el espacio de momento (ver d) $L\Gamma$, ΓX , XK y $K\Gamma$. En gris se han sombreado las bandas d que se corresponden con máximos en la densidad de estados ocupados (DOS) como puede observarse en (b) en donde se muestra la DOS para un clúster de 20 átomos de Cu. (c) muestra muestra las curvas de dispersión fonónica medidas mediante difracción de neutrones (adaptado de ¹²⁹) para los mismos puntos del espacio-k de la Figura (a).

calculado mediante DFT¹⁰⁸ en donde se observa la alta densidad de estados electrónicos en las bandas d y la baja densidad cerca de E_F . Este hecho se encuentra relacionado con la baja reactividad catalítica del Cu (o por ejemplo Ag o Au) en comparación con metales (como Pd o Pt) para los cuales E_F cae en la banda d con alta densidad de estados.

La Figura 5.12(c) muestra las curvas de dispersión fonónica medidas mediante difracción de neutrones (adaptado de ¹²⁹) para los mismos puntos del espacio-k de la Figura 5.12(a). Es en puntos de alta simetría como por ejemplo X en donde los fonones de red alcanzan un máximo de energía, cercano a 8 meV. La Figura 5.12(d) ayuda a

TABLA 5.4: Valores de X'_4 , X_5 y ϕ para Cu(100) medido por distintas técnicas experimentales. (NR) denota no resuelto o pobremente resuelto.

Grupo	$X'_4(\text{eV})$	$X_5(\text{eV})$	$\phi(\text{eV})$	Método (Año)
Himpsel et al. ¹³³	1,8(NR)	*	*	IPES(1992)
Wegehaupt et al. ¹³²	$1,48 \pm 0,06$	$-2,13 \pm 0,04$	4,63	2PPE(1988)
Presente Tesis	2,08	*	4,59	2PPE(1988)
Kheifets et al. ¹³⁰	1,4	*	*	FP-LMTO(1999)
Burdick ¹¹⁷	2,15	-2,0	*	APW(1963)

identificar los puntos de alta simetría con respecto a Γ así como la superficie de Fermi del Cu.

La estructura de bandas del Cobre es quizás la mejor conocida de entre todos los metales. Sin embargo, como ha apuntado Fauster, la concordancia entre los experimentos y los cálculos de la estructura de bandas está lejos de ser perfecto⁶⁵. Mientras que en el caso de los estados no ocupados superficiales denominados imagen existe una buena concordancia entre experimento y teoría⁶⁵, no sucede lo mismo en el caso de los estados no ocupados de volumen. La Figura 5.13(a) muestra resultados teóricos (en línea continua) calculados mediante cálculos FP-LMTO¹³⁰ y datos experimentales (cuadrados negros) de espectroscopía de momento electrones (EMS)¹³¹ para la dirección Γ -X del espacio-k. Como puede observarse, la discrepancia entre los datos experimentales (EMS sólo puede estudiar las bandas por debajo de E_F) y los resultados teóricos se acerca al eV cerca de Γ .

Para la parte no ocupada de la banda sp (por encima de E_F) reviste especial interés la identificación del estado X'_4 . Su medida fue descrita en una de las pocas publicaciones de 2PPE que presentan resultados de estados de volumen no ocupados. En esta publicación Wegehaupt et al.¹³² presentaron resultados que los autores identificaron como transiciones interbanda $d \rightarrow sp$ entre estados de volumen: el estado ocupado X_5 y el no ocupado X'_4 del Cu(100). En la Figura 5.13(a) se presentan (triángulos) los resultados de Wegehaupt et al. más cercanos a los resultados teóricos en concreto para el punto X'_4 : $1,48 \pm 0,06$ eV frente a 1,4 eV en el caso del cálculo FP-LMTO¹³⁰.

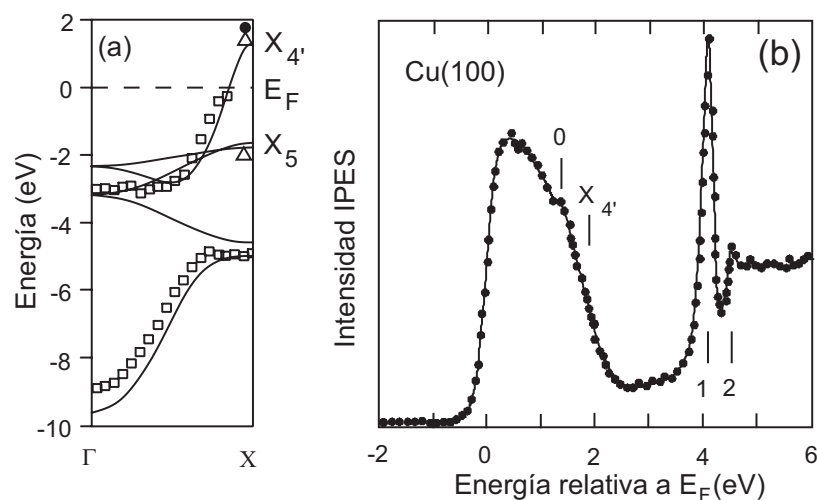


FIGURA 5.13: (a) Dirección ΓX en donde se incluyen las bandas de energía de los electrones para el Cu y se representan por triángulos los resultados de Wegehaupt et al.¹³². Los cuadrados representan los resultados experimentales de Vos et al. de espectroscopía de momento de electrones¹³¹. La línea continúa se corresponde con los resultados de cálculo DFT¹³⁰. El valor experimental medido por 2PPE en la presente Tesis se representa por el círculo sólido. (b) Espectro de IPES adaptado de Himpsel et al.¹³³

Los resultados de Wegehaupt et al.¹³² fueron reinterpretados por experimentos de IPES¹³³ como una transición de la banda d a un estado de superficie SR $n=0$ 1,4 eV por encima de E_F . Al estado X_4' se le asignó una energía 1,8 eV por encima de E_F (círculo negro en Figura 5.13(a)), por tanto con una discrepancia de casi medio eV con respecto a DFT¹³⁰. La Figura 5.13(b) muestra los resultados de Himpsel et al.¹³³ para Cu(100) y $k_{\parallel}=0$. El nivel de Fermi E_F a la izquierda de la gráfica queda claramente identificado, así como los estados imagen $n=1$ y $n=2$ como parte de la serie de Rydberg convergente hacia E_{vac} . Solapado con la fuerte emisión de la banda sp aparece una estructura centrada en 1,4 eV que los autores identificaron como una posible resonancia de superficie (SR). Finalmente identificaron de forma poco precisa el estado X_4' como el punto de inflexión de la caída de la señal electrónica para valores cercanos a 2 eV.

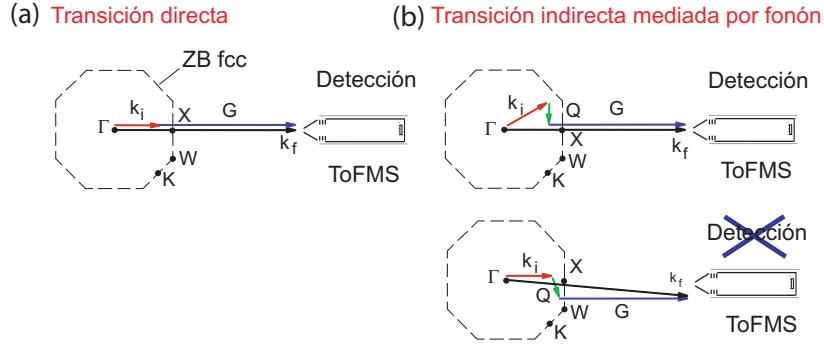


FIGURA 5.14: Posibles transiciones directas e indirectas mediadas por fonón. En el caso de las transiciones mediadas por fonón, el momento aportado por éste puede dirigir el momento final hacia el detector, o por el contrario imposibilitar su detección.

Las transiciones entre estados de volumen se pueden realizar a través de transiciones directas interbanda en las que se conserva k o a través de transiciones intrabanda en las que no se conserva k . Las transiciones intrabanda entre por ejemplo un estado ocupado sp a uno no ocupado sp de la misma banda tienen lugar mediante contribución de momento extra gracias a procesos de colisión del electrón con defectos, impurezas o fonones de red. En este sentido, podemos indicar que, utilizando pulsos láser ultracortos (decenas de femtosegundos) ha sido posible medir el tiempo de vida medio de fotoelectrones en el caso de transiciones intrabanda o interbanda para el sistema Cs/Cu(111).

La Figura 5.14(a) muestra las condiciones bajo las cuales se detectan las transiciones directas, en este caso mediante espectrometría de tiempo de vuelo (ToFMS). En la Figura 5.14(b) se muestran las condiciones bajo las cuales, si un fonón de red Q aporta momento al electrón en la dirección adecuada en el espacio de momentos, puede ser detectada una transición indirecta. En caso contrario, la transición indirecta no será detectada.

La irradiación de una superficie mediante pulsos láser de nanosegundos bajo el régimen de fotoemisión umbral ThPES a temperatura ambiente (cercana a 300K) asegura (a) equilibrio térmico entre la distribución de electrones fotoexcitados y la red cristalina, (b) que la may-

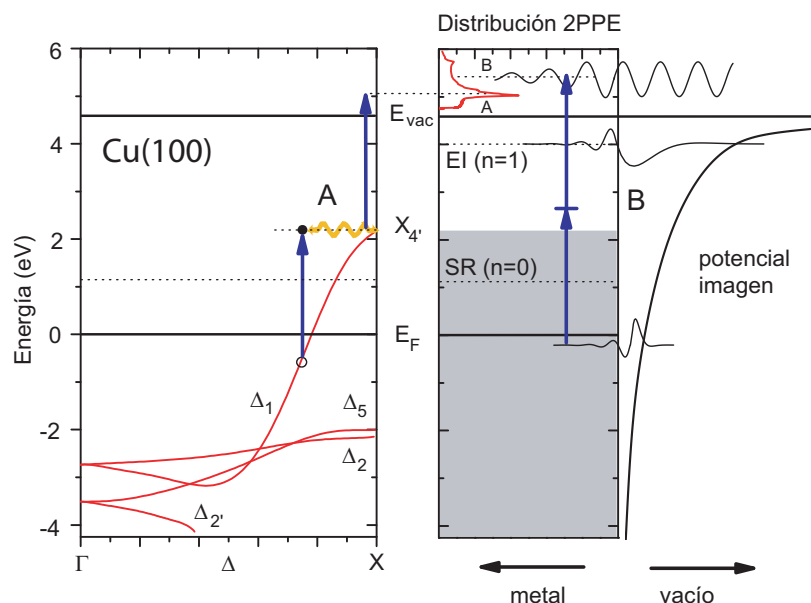


FIGURA 5.15: Estructura de bandas, en trazo rojo, para el Cu(100) según cálculos de Burdick¹¹⁷, en donde el eje horizontal indica momento perpendicular. Las líneas discontinuas muestran estados superficiales ocupados y no ocupados así como las resonancias. Las flechas verticales nombradas por A representan transiciones intrabanda en donde el estado intermedio es un estado real X_4' . Las flechas nombradas por B, representan el resto de posibles transiciones, incluyendo S_1 y S_2 en donde el estado intermedio es virtual.

or contribución a la dispersión de los electrones vendrá dada por las colisiones electrón-fonón y (c) que el modelo de Drude puede ser aplicado bajo estas condiciones, por lo que la frecuencia electrón-fonón es proporcional a la temperatura de la red.

Para Cu(100) el estado imagen (IS, $n=1$) más bajo se encuentra situado 0,53 eV por debajo del nivel de vacío. Este estado superficial puede, en principio, ser poblado por la absorción de dos fotones pero la fotocorriente no podría sobrepasar E_{vac} . Se puede recurrir al mismo argumento para desestimar la fotoemisión del estado resonante superficial (SR) que se encuentra 1,1 eV por encima de E_F y de las bandas d del cobre.

La Figura 5.15 muestra las bases para la discusión del espectro de 2PPE mostrado en la Figura 4.16(b). En la Figura 5.15 se muestra la estructura de bandas del Cu(100) de acuerdo con los cálculos APW (augmented plane wave) de Burdick¹¹⁷. Las bandas *d* (Δ_2 y Δ_5) muestran un comportamiento localizado del electrón mientras que las bandas *s-p* (Δ_1) muestra un comportamiento cuasi parabólico similar a la que representa un electrón libre y por lo tanto más deslocalizado. El punto silla X'_4 se corresponde con picos en la DOS por lo que, como ya apuntaron Berglund y Spicer³⁰, es de esperar transiciones con gran probabilidad desde estados ocupados por debajo de E_F hasta estados cercanos a X'_4 . Como se muestra en la Figura 5.15 transiciones desde un estado *sp* ocupado a otro estado *sp* no ocupado de la banda Δ_1 son sólo posibles mediante transferencia de momento, por lo tanto, la probabilidad de estas transiciones será menor que las coherentes. En la Figura 5.15 se muestran dos posibles transiciones asociadas al espectro de la Figura 4.16(b) que se muestra en la parte superior de la Figura. A la derecha se muestra una transición coherente de gran intensidad asociada al pico B del espectro cuyo estado intermedio es virtual, manteniendo el electrón y el hueco la misma fase, por lo que la posibilidad de recombinación *e-h* es alta. El pico B presenta gran anchura espectral, lo que indica un estado intermedio con una vida media corta. A la izquierda se muestra la transición incoherente asociada al pico A con una intensidad unas 5 veces menor. En amarillo se ha representado el aporte extra de momento. En este caso, la probabilidad de recombinación *e-h* es baja, dado el desfase que el aporte de momento crea entre ambos. El pico A es de mucha menor anchura espectral que el B lo que indica una vida media mucho mayor.

Bajo el esquema que se acaba de presentar, se asociará la señal de gran intensidad identificada en el Capítulo 4 como IB a transiciones incoherentes mediadas por fonón, teniendo a X'_4 como estado intermedio. Como se pudo observar en el espectro de 2PPE obtenido para $\lambda_{laser}=450$ nm (Figura 4.19(a)), la señal de IB depende fuertemente de la temperatura del Cu(100) en el intervalo de temperaturas 139K→295K. Esta dependencia con la temperatura se repitió a diferentes longitudes

de onda del láser, obteniéndose un comportamiento similar, tal y como se presentó en la Figura 4.20. La fotoemisión desde el estado X'_4 intermedio, será el resultado de la absorción de un fotón, por lo que la dependencia de la señal con la λ_{laser} se corresponderá con un proceso unifotónico (pendiente cercana a 0,5 en la gráfica de contorno en color que refleja la posición de los estados en función de $2h\nu$, Figura 4.18). Este hecho queda confirmado por el comportamiento de la señal IB en función del estado de polarización del haz láser ($s \rightarrow p$, y estados intermedios) como se mostró en la Figura 4.22(a). El ajuste mostrado en dicha figura muestra un comportamiento $\cos^2\theta$ característico de los procesos unifotónicos¹³⁴. Si aplicamos un balance energético a los espectros de 2PPE para diferentes longitudes de onda del sistema OPO, obtenemos que el estado electrónico de volumen X'_4 se encuentra situado 2,08 eV por encima de E_F . Este valor es cercano a valores publicados como resultado de trabajos teóricos de Burdick $E_{X'_4}=2,03$ eV¹¹⁷ y Eckardt et al. $E_{X'_4}=2,2$ eV¹²⁸ y más recientemente cálculos GW (cálculos para muchos cuerpos basados en funciones de Green) por Marini $E_{X'_4}=2,17$ eV¹³⁵. Como se ha comentado, no existen apenas resultados experimentales que identifiquen directamente el estado X'_4 . Estudios realizados en Cu(100) mediante TR-2PPE (Time Resolved 2-Photon Photoemission, es decir, 2PPE resuelta en el dominio temporal) con energías por fotón del láser cercanas a la de la presente Tesis, no identificaron transiciones intrabanda ni el estado X'_4 . Podemos citar los trabajos de Schmuttenmaer et al.¹³⁶ de 2PPE sobre Cu(100) usando pulso de 50 femtosegundos y energías por fotón de 3.14 eV (394 nm) o los de Ogawa et al.¹³⁷ sobre Cu(100) y Cu(110) usando pulso de 20 femtosegundos y energías por fotón de 3.2 eV (387 nm). En ambos casos no se identificaron transiciones intrabanda ni se detectó X'_4 , posiblemente debido a la baja resolución en el dominio de la energía del pulso láser, $\Delta E=90$ meV en el caso de pulsos ultracortos de 20 femtosegundos. Por el contrario, la resolución en energía del pulso láser del sistema OPO utilizado en la Tesis era inferior a 1 meV, es decir, un valor inferior en dos órdenes de magnitud.

Como se ha comentado anteriormente, las dos publicaciones que determinan experimentalmente el valor de X'_4 , Himpsel et al.¹³³ y Wegehaupt et al.¹³², asignan su valor de energía muy por debajo del valor medido en esta Tesis, $E_{X'_4}=1,8$ eV en el caso de Himpsel et al. y $E_{X'_4}=1,48$ eV en el caso de Wegehaupt et al., es decir, entre 0,3 eV y 0,5 eV por debajo. Como ya se señaló, el experimento de IPES¹³³ aunque bien es cierto identificaba claramente los IS ($n=1,2$) (Image States o estados imagen), sin embargo resolvía pobremente el estado superficial $SR(n=0)$ y el estado X'_4 . El experimento de Wegehaupt et al.¹³² se llevó a cabo con pulsos láser de 10 nanosegundos de duración y energías por fotón de 3,8 eV, es decir, con una resolución espectral similar al sistema OPO utilizado en esta Tesis. Sin embargo, la pobre resolución del sistema de espectrometría de electrones (>160 meV) no permitía identificar las transiciones intrabanda ni medir con precisión el valor en energía del estado X'_4 .

Por lo tanto, se puede argumentar que los resultados de 2PPE incluidos en la presente Tesis, identifican por primera vez una transición intrabanda para el Cu(100) e identifica el valor energético del estado electrónico de volumen X'_4 con precisión. Dicho valor puede ser de utilidad para los estudios teóricos orientados a calcular las bandas de energía electrónicas para el Cu(100).

Los estados S_1 y S_2 se identificaron a energías cinéticas de fotoelectrones $E_{S_1}=0,78$ eV y $E_{S_2}=0,346$ eV (para $\lambda_{laser}=450$ nm) por lo que se correspondería con estados a -0,14 eV y -0,574 eV por debajo de E_F . Como se mostró en la Figura 4.18, las pendientes de la gráfica de contorno en color que refleja la posición de los estados en función de $2h\nu$ tienen valores cercanos a la unidad para los estados S_1 y S_2 , es decir, son estados iniciales, y el estado final es consecuencia de un proceso bifotónico. Este hecho queda confirmado por el comportamiento de las señales de S_1 y S_2 en función del estado de polarización del haz como se mostró en las Figura 4.22(b) y Figura 4.22(c). Los ajustes mostrados en dichas figuras muestran un comportamiento $\cos^4\theta$ característico de los procesos bifotónicos¹³⁴. Estos estados, se asocian a los identificados inicialmente por Kevan¹³⁸ y publicados posteriormente

por Baldacchini et al.¹³⁹ en donde se comparaban resultados teóricos obtenidos por DFT usando FP-LMTO y resultados experimentales mediante AR-HRUPS (Angle-Resolved High-Resolution Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) usando como fuente una lámpara de descarga de He (He I $_{\alpha}$ y He II $_{\alpha}$, con fotones de energía $h\nu=21,218$ eV y 40,814 eV). Baldacchini et al. identificaron los estados S₁ y S₂ a energías -0,05 eV y -0,75 eV respectivamente por debajo de E_F en \bar{X} . En un trabajo experimental posterior realizado mediante ARUPS en el que se estudiaba la dirección $\bar{X}-\bar{M}$, el grupo de Sekiba et al.¹⁴⁰ identificó dos estados de superficie S₁ y S₈ a energías -0,03 eV y -0,35 eV por debajo de E_F en \bar{X} . Dado que no se detectó ningún otro estado a estas energías y a un ángulo de detección de $\approx 36^\circ$ con respecto al eje del espectrómetro.

El estado IB, es fotoemitido en la dirección normal a la superficie de Cu(100), es decir, en eje del espectrómetro. Por lo tanto, será detectado para cualquier voltaje negativo aplicado en la muestra, o incluso cuando ésta se conecta a tierra. Los estados S₁ y S₂ son fotoemitidos con un ángulo de detección de $\approx 36^\circ$ con respecto al eje del espectrómetro (TOF)¹⁴⁰, por lo que en principio, dada la geometría y distancia muestra-espectrómetro de electrones, no serán detectados si se conecta la muestra de Cu(100) a tierra. Sólo en el caso en el que se aplica un voltaje negativo al sustrato, es decir, cuando se aporta momento extra en la dirección del TOF, se podrán detectar. Este es el comportamiento observado en la Figura 4.17.

5.3.2 MODELO TEÓRICO PARA LAS TRANSICIONES INTRABANDA ENTRE ESTADOS DE VOLUMEN DE Cu(100)

Los procesos que describen el mecanismo de transición intrabanda se muestran de forma esquemática en la Figura 5.16 en donde, además de mostrarse la geometría de trabajo (Figura 5.16(a)), se muestran las sucesivas transiciones, representándose el electrón por un punto sólido y su hueco por un círculo (Figura 5.16(b)). Como puede apreciarse, tras la absorción del primer fotón ($2 \leftarrow 1$) se produce la interacción con un fonón de red caracterizado por un coeficiente k_{23} . Tras la disper-

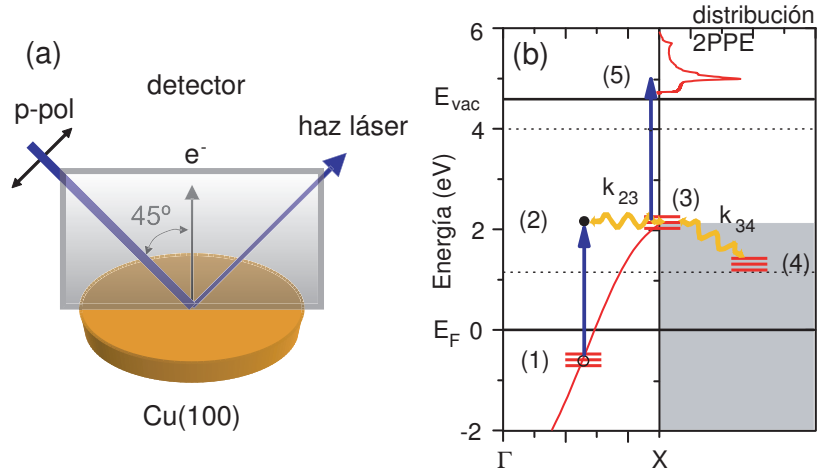


FIGURA 5.16: (a) Esquema en el que se muestra la geometría de trabajo. (b) Esquema en el que se muestran de forma esquemática las sucesivas transiciones previas a la fotoemisión, representándose el electrón por un punto sólido y su hueco por un círculo.

sión, el electrón alcanza la zona isoenergética o punto silla (3). Dos procesos podrán darse: la relajación vía dispersión por un fonón a un estado de energía inferior (4), o la absorción de un segundo fotón de energía $h\nu$, en donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación láser que bombea al electrón al vacío ($5 \leftarrow 3$). De esta forma podemos definir la ecuación cinética para la población del estado (3) N_3 como

$$\frac{dN_3}{dt} = k_{23}N_2\rho - k_{34}N_3\rho - k_{35}N_3[h\nu] \quad (5.13)$$

en la cual, el estado estacionario (steady state, o SS) $dN_3/dt=0$, define una población para N_3 de

$$[N_3]_{ss} = \frac{k_{23}N_2\rho}{k_{34}\rho + k_{35}[h\nu]} \quad (5.14)$$

en donde ρ es la distribución densidad de fonones.

Por lo tanto, la velocidad de transición intrabanda w_I definida como $w_I = dN_3/dt = k_{35}N_3[h\nu]$ podrá integrarse bajo las condiciones del estado estacionario para obtener la señal de la transición intrabanda S_I como $S_I = \int w_I dt$, en donde puede reemplazarse N_3 por $[N_3]_{SS}$ bajo condiciones de estado estacionario para obtener

$$S_I = \Delta t \frac{k_{23}N_2\rho}{1 + \frac{k_{34}}{k_{35}[h\nu]}\rho} \quad (5.15)$$

en donde se considera un perfil temporal cuadrado del pulso láser Δt . Por tanto la ecuación anterior se puede reescribir como

$$S_I = \frac{A\rho}{1 + B\rho} \quad (5.16)$$

en donde $A = \Delta t k_{23}N_2$ y $B = k_{34}/k_{35}[h\nu]$. Si estimamos la función ρ como la función de partición fonónica considerando un grado de libertad vibracional con energía $h\nu_{ph}$

$$\rho \cong q_v = \frac{1}{\exp\left(\frac{-h\nu_{ph}}{kT}\right) - 1} \quad (5.17)$$

Reemplazando esta expresión en la fórmula para S_I obtenemos

$$S_I = \frac{A}{(B - 1) + \exp\left(\frac{-h\nu_{ph}}{kT}\right)} \quad (5.18)$$

en donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del substrato. Finalmente, la ecuación anterior puede reescribirse como una ecuación dependiente de 3 parámetros A , B y C ¹⁴¹

$$S_I = \frac{A}{(B - 1) + \exp\left(\frac{C}{T}\right)} \quad (5.19)$$

en donde el parámetro C se define como $C = h\nu_{ph}/kT$

En la Figura 5.17, se representa a la derecha (d) un espectro típico de 2PPE en el cual se han señalado los estados IB y S_2 . La señal del estado IB se corresponde con transiciones a través del estado in-

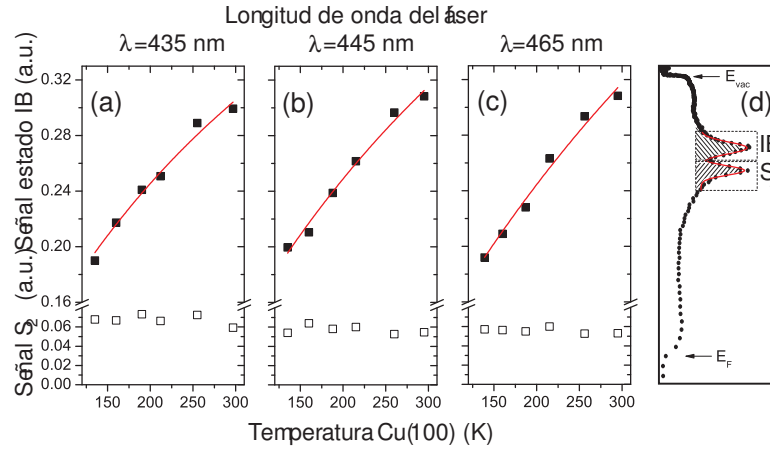


FIGURA 5.17: Señales integradas de IB y S_2 en función de T para la muestra de Cu(100) y tres longitudes de onda del láser, (a) $\lambda=435$ nm, (b) $\lambda=445$ nm y (c) $\lambda=465$ nm tal y como se mostraron en la Figura 4.20. En línea en rojo continua se representan los mejores ajustes. (d) Muestra un espectro de 2PPE identificando los dos estados IB y S_2 .

termedio (3), es decir, mediadas por fonón de red, mientras que la señal del estado S_2 se corresponde con transiciones mediadas por un estado virtual sin interactuar con los fonones del metal. Las Figuras 5.17 (a), (b) y (c) muestran la evolución del valor integral de los picos IB (cuadrados sólidos) y S_2 (cuadrados huecos) con la temperatura T en el intervalo entre ≈ 140 K y ≈ 300 K para las longitudes de onda del láser $\lambda = 435$ nm, 445 nm y 465 nm. En cada caso, se ha substraído la señal correspondiente a la banda sp del Cu(100). Como puede observarse, la señal de IB crece con la temperatura mientras S_2 se mantiene constante. Los valores de IB frente a T se ajustaron utilizando la Fórmula 5.19 del modelo anteriormente descrito, representándose los ajustes en las Figura 5.17(a),(b) y (c) por líneas rojas continuas. Los parámetros ajustados ofrecían los siguientes valores: (a) $\lambda = 435$ nm: $A=0,0909\pm 0,0008$, $B=0,13$, $C=55$ K, (b) $\lambda = 445$ nm: $A=0,0848\pm 0,0006$, $B=0,104$, $C=54$ K y (c) $\lambda = 465$ nm: $A=0,076\pm 0,005$, $B=0,075\pm 0,019$, $C=54$ K.

Los ajustes de las señales del estado IB para $\lambda = 435$ nm, $\lambda = 445$ nm y $\lambda = 465$ nm ofrecen un valor para $C = 54, 55$ K, por lo que recordando que $C = \hbar \nu_{ph} / kT$, obtenemos un valor de energía promedio por fonón de $E = \hbar \nu_{ph} \approx 5$ meV. Este valor es consistente con el valor de energía por fonón para el estado X de alta simetría medido mediante difracción de neutrones¹²⁹ tal y como se muestra en la Figura 5.12.

CAPÍTULO 6

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS: EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN, H₂O Y D₂O

6.1 EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100)

La interacción de las moléculas con las superficies se asocia con el estudio en áreas con interés básico y aplicado como el estudio de estados intermedios en reacciones catalíticas sobre superficie, la determinación de geometrías de adsorción o estudios sobre películas de óxidos sobre superficies metálicas.

Para el estudio de estos fenómenos se usan principalmente dos técnicas que hacen uso de propiedades como la dispersión inelástica de electrones, como en EELS y la interacción de fotones como en RAIRS.

Bajo el contexto de las moléculas adsorbidas sobre superficie, EELS y su versión de alta resolución (HREELS) pueden ser entendidas como espectroscopías de excitación vibracional. En EELS, se utiliza como fuente de excitación un haz de electrones cuasi monocromático (con una dispersión energía entre 1 y 10 meV) con energía comprendida

aproximadamente entre 2 a 200 eV. Los electrones colisionan con la superficie: parte de ellos serán dispersados elásticamente y parte inelásticamente dando lugar a excitación vibracional de las moléculas adsorbidas o creando fonones o plasmones superficiales con una resolución en el mejor de los casos entre 1 a 5 meV

Una de las principales características que presenta Th-2PPES es la creación de distribuciones de fotoelectrones con luz visible: la mayor parte de los posibles adsorbatos son ópticamente transparentes a la luz visible. Por contra en la fotoemisión lineal se trabaja con luz ultravioleta pudiendo los fotones interferir con la molécula adsorbida. La segunda ventaja se asocia con la creación cerca del umbral de los fotoelectrones: la muy baja energía cinética de los electrones asegura altas secciones eficaces inelásticas y por lo tanto aumenta la sensibilidad del método.

La forma del espectro de fotoemisión refleja la estructura de bandas del cristal (en este caso Cu(100)), moduladas por la dinámica de la relajación electrónica y las restricciones cinéticas impuestas por la detección. Además, los límites inferior y superior de la energía de la distribución de fotoelectrones se corresponden con la energía del vacío E_{vac} y la energía de Fermi E_F .

Si tenemos en cuenta la estructura del Cu calculada y excitaciones por dos fotones de energía por fotón $h\nu=2,43$ eV ($=510$ nm) sólo podremos excitar electrones de la banda s-p, careciendo la distribución electrónica excitada de contribuciones de electrones con vector momento no vertical. Por lo tanto, la forma de la distribución de fotoelectrones refleja la banda de densidad de estados del Cu(100) justo por debajo de E_F y la energía máxima de traslación se corresponde con la energía cinética máxima permitida en un proceso de dos fotones. La anchura del *escalón* de 26 meV es producto del ensanchamiento de la distribución de Fermi de la muestra de Cu(100) a temperatura ambiente (300K).

Si observamos las Figuras 4.25 y 4.26 en donde se muestran los espectros ToF del proceso de 2PPE para Cu(100) sin adsorbato y Cu(100) con ACN adsorbido, destacan: (i) una reducción de la señal electróni-

ca bajo el recubrimiento de ACN y (ii) la aparición de una estructura de picos que no se observa para el Cu(100) limpio. Como se comentó en el Capítulo 4, el hecho de no registrar ion alguno al trabajar con energías inferiores al umbral de formación de CN^- descarta procesos tipo DEA y por lo tanto la captura electrónica como posible mecanismo que explique la reducción de la señal electrónica. Como se explicó en el Capítulo 5, el proceso DEA se desencadena de manera indirecta por el tuneo de electrones calientes con energía superior a E_F a estados LUMO del ACN quimisorbido en Cu. Tal distribución de electrones calientes se creaban mediante calentamiento pulsado de la muestra gracias a pulsos láser de mIR con longitud de onda entre 9 a 11 μm . Sin embargo los procesos 2PPE mediante luz láser visible (500 nm) apenas calientan la muestra de Cu, manteniéndose la temperatura de ésta muy cercana a la temperatura del laboratorio (de 300 K). Bajo estas condiciones experimentales se descarta la producción de distribuciones de electrones calientes con energías entre E_F y E_v y por lo tanto el tuneo a niveles LUMO del ACN lo que impide el proceso DEA expuesto en el Capítulo 5.

Por otra parte, las condiciones de ultra alto vacío bajo las que se realizaron los experimentos descartan cualquier contribución a los resultados de dispersiones electrón-molécula para ACN en fase gaseosa. También queda descartada cualquier contribución de ACN desorbido de la superficie de Cu durante la duración del pulso láser que pudiera contribuir a dispersiones electrón-ACN si tenemos en cuenta las siguientes consideraciones: (i) la desorción térmica de ACN inducida por láser es muy improbable, ya que la temperatura de la superficie se mantiene constante a ambiente 300 (± 5)K durante el proceso de fotoemisión, (ii) a temperatura ambiente el ACN se encuentra quimisorbido en el Cu con una energía de adsorción $\approx 1,2 \text{ eV}^{108}$ que es una energía superior a la registrada en nuestros espectros y (iii) como se discutirá más adelante, los valores de los modos de excitación vibracional determinados en la Figura 4.27 muestran un desplazamiento en energía con respecto a los medidos para fase gaseosa, desplazamiento que se corresponde con las predicciones para fase condensada calcula-

do por DFT¹⁰⁸. Por lo tanto, el principal mecanismo responsable de la reducción de la señal electrónica observada cuando las moléculas de ACN cubren el monocristal de Cu(100) es la dispersión electrónica elástica con las moléculas de ACN adsorbido.

Como hemos comentado anteriormente, el ACN en estado gaseoso es una molécula plana con 15 modos activos tanto para espectroscopia Raman como infrarroja. La excitación de los modos vibracionales del ACN gaseoso ha sido medida mediante electrones de baja energía, por EELS¹⁴² y por espectroscopia de FTIR⁶².

En la excitación vibracional del ACN gaseoso por EELS, la excitación de los modos de tensión C-H (ν_1, ν_2, ν_3) dominaba sobre el resto y fue asociada a una resonancia tipo-forma centrada en 6 eV con un tiempo de vida corto. Se constató¹⁴² que la resonancia del ion negativo aumentaba la sección eficaz diferencial de excitación del grupo C-H en al menos un factor de tres. Por el contrario aunque los modos de tensión con energías superiores a 100 meV se pudieron identificar, aquellos de baja energía (torsión y flexión) quedaban solapados al pico elástico no pudiendo ser resueltos.

En un estudio centrado en la geometría de adsorción del ACN en Cu¹⁰⁸, se identificó un desplazamiento hacia el rojo y el azul de los modos de vibración, desplazamiento que se asoció con los enlaces de la molécula y la superficie. La geometría más probable de adsorción del ACN en cobre es la denominada di- σ . Los cálculos del grupo, basados en DFT bajo la aproximación de densidad local de spin, predecían un desplazamiento hacia el rojo para los modos de tensión C=C y C \equiv N. Para el modo C=C la frecuencia se desplazaba de los 200 meV de la fase gaseosa a 172 meV para la fase adsorbida en Cu, mientras que para el C \equiv N el desplazamiento era de 278 meV para la fase gaseosa a 245 meV para la fase condensada. Por otra parte, las frecuencias de los enlaces simples C-H no mostraban un desplazamiento apreciable dentro de los márgenes de error de los cálculos. Los cálculos de DFT fueron realizados para clústeres de hasta 20 átomos de Cu (Cu₂₀) en vez del monocristal de Cu(100) sobre el que se trabajó en esta Tesis. Los valores calculados para el Cu₂₀ y los valores experimentales en

TABLA 6.1: Comparación de energías de excitación vibracional (en meV) obtenidas de experimentos en fase gaseosa¹⁰⁴, cálculos de DFT¹⁰⁸ y resultados experimentales de la presente Tesis.

Modo	Fase gaseosa	ACN en Cu ₂₀ (DFT)	Presente Tesis
C=C	200	172	182(15)
C≡N	278	245	248(15)
C-H	377	375	
C-H	382	377	360-380
C-H	387	387	

fase gaseosa para los modos de tensión C=C, C≡N y C-H del ACN se muestran en la Tabla 6.1.

Las probabilidades de excitación vibracional, tal y como se muestran en la Figura 4.27 revelan la presencia de dos picos que, tras convolución con una distribución Fermi-Dirac a 300 K, muestran una energía umbral de aparición de 182 meV y 248 meV, valores que podemos asociar con la excitación fundamental de los enlaces C=C y C≡N. Estos valores concuerdan con los valores teóricos publicados para excitación vibracional de ACN en fase condensada.

La función de probabilidad de excitación para fotones de energía superior ($h\nu=2,53$ eV), muestra, además de los picos asociadas a los picos de modos de tensión C=C y C≡N, un pico relativamente ancho asociado al modo C-H y se corresponde a la convolución de los tres modos ν_1, ν_2, ν_3 . Si usamos el mismo procedimiento de convolución con una distribución térmica Fermi-Dirac a 300 K usado para los picos C=C y C≡N, se obtiene una energía umbral de 360-380 meV. Dicho valor concuerda con los valores teóricos calculados por DFT¹⁰⁸ que muestran un desplazamiento al rojo del orden de 25 meV con respecto a los valores experimentales en fase gaseosa. Es necesario remarcar la similitud del espectro de excitación vibracional, independientemente de la longitud de onda láser utilizada.

Como puede observarse esquemáticamente en la Figura 6.1, el pico asociado con la excitación del enlace C-H, es aproximadamente un orden de magnitud más intenso que los asociados a las excitaciones

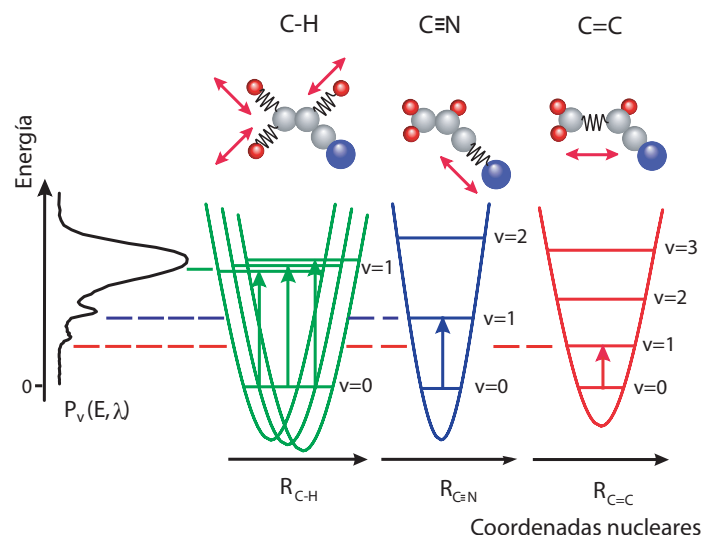


FIGURA 6.1: Representación esquemática de la excitación vibracional de los modos C-H, C≡N y C=C del ACN. Los picos en P_v representan transiciones de $v=0$ a $v=1$ para los tres modos. Los umbrales de excitación se muestran mediante las líneas discontinuas.

de C=C y C≡N, hecho no descrito por las estimaciones teóricas¹⁰⁸. En principio, siguiendo el razonamiento de los experimentos en fase gaseosa¹⁴² se podría argumentar, que este hecho refleja la presencia de una resonancia de ion negativo con sección eficaz mayor incluso que su correspondiente en fase gaseosa. Este aumento en la sección eficaz podría ser debido a la influencia de la muy baja energía traslacional de los electrones generados por 2PPE, y la pérdida de grados de libertad al encontrarse la molécula quimisorbida, en comparación con la molécula libre de ACN en fase gaseosa. La Figura 6.1 muestra esquemáticamente la asociación entre los modos vibracionales de la molécula de ACN y la función de probabilidad de excitación $P_v(E, \lambda)$.

En lo que respecta a la geometría de adsorción de ACN sobre mono y policristales metálicos, hay que señalar el interés que durante varios años ha suscitado la configuración de adsorción, posiblemente por

las numerosas aplicaciones industriales de esta molécula. Como resultado, los diferentes sistemas ACN/metal han sido estudiados por diferentes grupos, diferentes técnicas experimentales y varias aproximaciones teóricas, llegando a conclusiones, a veces no congruentes entre sí. Por ejemplo, podemos nombrar aquí los estudios del sistema ACN/Cu(100) utilizando la técnica denominada RAIRS en los que se encontró dos geometrías diferentes de adsorción, tanto con el enlace $C\equiv N$ paralelo, como perpendicular a la superficie¹⁴³.

Otros estudios se centraron en la caracterización del enlace entre moléculas de ACN y electrodos de Cu policristalino usando la técnica SERS⁹⁸. De los resultados, se dedujo que la geometría de adsorción del ACN podía presentar dos configuraciones (i) adsorción vía enlace- σ a través de los electrones no enlazantes del átomo de N y (ii) un enlace- π vía el sistema π de los grupos $C=C$ y $C\equiv N$.

Una tercera vía de estudios consistió en emplear cálculos DFT, modelizando la quimisorción del ACN sobre clústeres que simulaban la superficie monocristalina de Cu(100), y XPS como técnica experimental para intentar corroborar los resultados teóricos¹⁰⁸. Las geometrías propuestas por los cálculos teóricos para la geometría de adsorción se muestran en la Figura 6.2, siendo la denominada adsorción di- σ (Figura 6.2(a)) la más probable.

Bajo esta configuración de adsorción (di- σ) la molécula se encuentra paralela a la superficie y los enlaces con los átomos de Cu se dan a través de los átomos C_1 y N. Sin embargo, ni los estudios por XPS de éste grupo¹⁰⁸ ni el resto de experimentos realizados en el sistema ACN/Cu ofrecieron confirmación experimental sobre la configuración de quimisorción del ACN.

Los experimentos realizados en nuestro sistema experimental mediante 2PPE permitieron obtener información sobre la geometría de adsorción que difícilmente se obtiene en otros sistemas experimentales. Por un lado, la evidencia en nuestros experimentos de la excitación de los enlaces $C=C$ y $C\equiv N$ (Figura 4.27) invalida la orientación paralela de dichos enlaces con respecto a la superficie, lo que descarta las orientaciones (b) y (c) de la Figura 6.2.

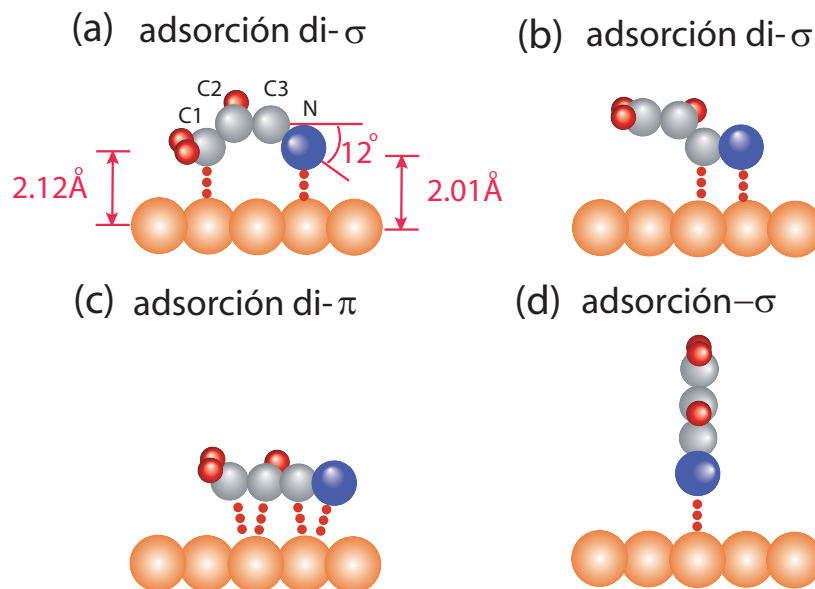


FIGURA 6.2: Geometrías propuestas para la adsorción de ACN sobre superficies de Cu según Crispin et al.¹⁰⁸. (a) Geometría de adsorción di- σ en cuya adsorción intervienen los átomos C₁ y N, (b) geometría de adsorción di- σ vía los dos átomos del grupo nitrilo⁹⁸, (c) geometría de adsorción di- σ vía los grupos C=C y C≡N y (d) geometría de adsorción π vía los electrones no enlazantes del átomo de N.

Respecto a la geometría (d) de la Figura 6.2, Crispin et al.¹⁰⁸ estimaron como energía de enlace de la molécula $E_b \cong 370$ meV, por lo que es mucho menos estable que la geometría (a) con $E_b \cong 1,25$ eV. Estos valores de E_b implican que para energías cinéticas de electrones $\geq 0,4$ eV se debería producir ruptura de los enlaces molécula-metal y por lo tanto desorción. Sin embargo, este fenómeno no fue observado durante los experimentos, ya que era posible medir señal de 2PPE durante horas sin que ésta se deteriorase. Además para la configuración (d) se debería registrar un pico intenso para la excitación del grupo C≡N dada su orientación perpendicular a la superficie, pico intenso que no aparece en el espectro de la Figura 4.27. Por último la configuración (d), no debería generar desplazamiento alguno de la frecuencia de vibración del modo C=C, dado que este enlace se encuentra lejos

de la superficie. Sin embargo en nuestros experimentos observamos un claro desplazamiento hacia el rojo con un valor similar al calculado por DFT para la geometría (a) (ver Tabla 6.1).

Por lo tanto podemos concluir que los modos vibracionales determinados experimentalmente para ACN quimisorbido en Cu(100) se corresponden con la geometría de adsorción (a), en la cual, la molécula de ACN se encuentra enlazada a la superficie vía el átomo C_1 y el N. Por lo tanto el enlace $C=C$ no se encuentra paralelo a la superficie, sino que forma un ángulo con la misma y su longitud es superior a la longitud del enlace para la molécula en fase gaseosa. Este hecho explica cómo la frecuencia de vibración en fase gaseosa es ≈ 200 meV, mientras que en fase condensada resulta ser 182 meV y explica que pueda ser excitado por fotoelectrones que carecen de momento paralelo a la superficie. En este sentido, podemos ofrecer un argumento similar para el modo de tensión $C\equiv N$: la quimisorción no sólo rota el enlace $C\equiv N$, sino que también induce un alargamiento del mismo y por lo tanto provoca una reducción de la frecuencia vibracional de 278 a 248 meV. Como en el caso anterior, esta reducción en el valor de la frecuencia de vibración concuerda con el valor predicho por los cálculos de DFT¹⁰⁸.

Como se comentó anteriormente una de las consecuencias de la quimisorción molecular, es la pérdida de la geometría planar por parte de la molécula de ACN, por lo que el ángulo del enlace $C-C\equiv N$ deja de ser 180 grados. Una interpretación de este cambio de geometría es la hibridación de los átomos C_1 y N. Una consecuencia de la hibridación de sp^2 a sp^3 es el desplazamiento fuera del plano de la molécula del átomo C_1 (precisamente el átomo que interviene en el enlace con la superficie) con la rotación de unos 15 grados del enlace C-H fuera del plano del grupo vinilo. Este cambio en la orientación del C-H ayuda a comprender su aparición en los espectros de interacción por 2PPE: la rotación en la dirección del enlace fuera del plano paralelo a la superficie, introduce una componente vertical que permite la excitación del modo por electrones con vector- k vertical con respecto a la superficie de Cu.

Por otra parte, como se puede observar en la Figura 4.27, el pico más intenso con un umbral entre 360-380 meV se corresponde con los tres enlaces C-H que no pudimos resolver experimentalmente. Los cálculos por DFT ofrecen energías de 375, 377 y 287 meV para la molécula quimisorbida encontrándose éstos casi-degenerados (ver Tabla 6.1). Es interesante señalar el pequeño desplazamiento hacia el rojo (frente a los valores en fase gaseosa) de estos modos si lo comparamos con los enlaces C=C y C≡N, probablemente debido a que los átomos de H apenas intervienen en los enlaces con el Cu.

6.2 CARACTERIZACIÓN DE LA EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100) MEDIANTE UN MODELO DINÁMICO

Aunque existe toda una batería de métodos teóricos para describir y caracterizar procesos de excitación vibracional, quizás el llamado modelo resonante no-local¹⁴⁴ es el que ha tenido más éxito para procesos en fase gaseosa. Este modelo desarrollado por el grupo de Domcke, basa su formulación en la creación de un ion negativo molecular temporal que acopla la dinámica de la dispersión electrónica con el movimiento nuclear. Este estado resonante intermedio facilita la conversión de la energía cinética electrónica en vibración intra-molecular. Para ello se debe evaluar los elementos de la matriz de acoplo H_{dc} entre un estado discreto $|\psi_d\rangle$ que interacciona con un continuo de estados de dispersión $|\psi_c\rangle$ (ver citas¹⁴⁵⁻¹⁴⁸ para más información). Mediante este modelo se ha obtenido un éxito notable al ser aplicado a procesos en fase gaseosa de excitación vibracional y DEA¹⁴⁹.

En este sentido, podemos señalar dos métodos que han reproducido satisfactoriamente datos experimentales de dispersión electrón-molécula tanto en fase gaseosa como condensada. Por un lado el formalismo de la matriz-R ha permitido reproducir tanto procesos de excitación vibracional en fase gaseosa¹⁵⁰ como DEA en fase condensada¹⁵¹. Por otro lado los cálculos de DFT (Density Functional Theory) han permitido caracterizar el tuneleo inelástico de los elec-

trones a través de moléculas adsorbidas en superficie en el marco de experimentos de microscopía tunel STM (Scanning Tunneling Microscopy)¹⁵².

Los citados métodos proponen esquemas sofisticados que requieren cálculos complejos a los que no pueden acceder directamente los espectroscopistas. Por contra, proponemos un sencillo modelo dinámico, aplicable a la dispersión inelástica electrón-adsorbato, de utilidad para el experimentalista ya que ofrece una estimación de los parámetros relevantes del proceso de excitación vibracional de una molécula adsorbida¹⁵³.

El primer parámetro que ofrece nuestro modelo es el valor umbral de excitación vibracional, es decir, la energía mínima por encima de la cual se excita la molécula adsorbida. Dicho umbral ofrece información sobre la estructura y la interacción substrato-adsorbato.

El segundo parámetro del modelo, de naturaleza dinámica, ofrece el tiempo mínimo requerido para la transferencia de energía cinética del electrón al adsorbato, es decir, calcula el límite inferior del tiempo de colisión para producir una excitación vibracional eficiente de la molécula adsorbida.

En general, el tiempo de vida medio de las especies resonantes se obtiene de la anchura del perfil de la resonancia (por ejemplo con forma gaussiana o lorentziana) de la función de excitación. Sin embargo, para la función de excitación vibracional en fase gaseosa este método no es tan sencillo como en otras espectroscopías, de forma que no se puede simplemente deducir de la anchura del perfil de la resonancia. El cálculo se complica para el caso de la excitación vibracional para moléculas adsorbidas debido al anchuramiento¹² de los perfiles de excitación provocados por los modos impedidos de baja frecuencia tanto de traslación como rotacionales del adsorbato.

La Figura 6.3 ofrece una síntesis del modelo que podemos esquematizarlo en tres pasos:

Paso 1:

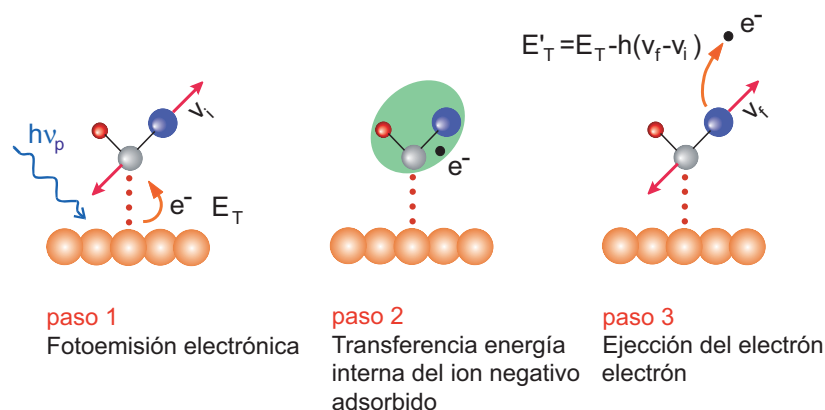


FIGURA 6.3: Representación esquemática del modelo de colisión electrón-adsorbato dividido en tres pasos: (1) absorción de luz por el sustrato y fotoemisión de un electrón con energía cinética E_T , (2) captura del electrón por el adsorbato con la creación de un ion negativo y transferencia interna de energía y (3) eyección del electrón con energía cinética $E'_T < E_T$. La molécula recobra su estado neutro quedando vibracionalmente excitada.

Como se aprecia en la Figura 6.3 el fotoelectrón de baja energía es eyectado desde la superficie con energía cinética E_T y es capturado por la molécula adsorbida cuya energía cuántica vibracional es $h\nu_i$.

Paso 2:

El segundo paso del proceso implica una transferencia de energía desde el grado de libertad de traslación del electrón fotoemitido con energía cinética E_T , en el movimiento de vibración interna del adsorbato. Dada la diferencia de masa entre el electrón y el adsorbato, un modelo de colisión inelástica entre ellos considerándolos a ambos como esferas rígidas no explicaría la excitación vibracional de la molécula. Por lo tanto, es necesario que, tal y como se muestra en el paso 2 de la Figura 6.3, el electrón quede atrapado temporalmente junto a la molécula formando un ion negativo adsorbido.

Durante el ion negativo temporal, el electrón cede parte de su energía cinética $\Delta E = E_T - E_0$ con $E_0 = h(\nu_f - \nu_i)$ siendo $h\nu_i$ y $h\nu_f$ las energías vibracionales inicial y final del adsorbato. Para $E_T < E_0$ no se produce una cesión de energía del electrón al adsorbato.

Podemos plantear una analogía entre este proceso y la dinámica de fotodisociación de las moléculas de van-der-Waals (vdW) en donde en el complejo de vdW (formado por ejemplo por un átomo y una molécula diatómica) la energía es transferida de un enlace químico (coordenada del entorno) al débil enlace de vdW (coordenada de reacción). La velocidad de disociación fue propuesta por Beswick y Jortner¹⁵⁴ en la llamada *Energy gap or momentum gap law* siendo proporcional a $\exp[-a \cdot E_c^{1/2}]$ en donde a es una constante relacionada con el potencial de interacción átomo-molécula, y E_c es la energía cinética final del complejo de vdW.

Si tomamos el potencial de interacción electrón-adsorbato como la coordenada de reacción, siendo ε un parámetro libre ajustable que depende de la forma del potencial, podemos identificar la transferencia de energía entre enlaces en el complejo de vdW con la transferencia de energía entre el electrón y el adsorbato siendo la coordenada de entorno el modo vibracional a excitar, y la energía cinética final del complejo de vdW E_c podemos identificarla con la energía cinética del electrón eyectado tras la desaparición del ion negativo $E'_T = \Delta E$. Por lo tanto la probabilidad $P(E_T, E'_T)$ vendrá dada por:

$$P(E_T, E'_T) = \exp \left[-(\Delta E / \varepsilon)^{1/2} \right] \quad (6.1)$$

en donde el parámetro libre ε tiene dimensiones de energía y la denominaremos energía característica. Por otra parte, podemos estimar que para este proceso:

$$P(E_T, E'_T) \cong \exp[-\tau/t] \cong \exp \left[-(E'_T / \varepsilon)^{1/2} \right] \quad (6.2)$$

en donde τ será el tiempo característico asociado a la energía característica ε . Es decir, cuanto mayor sea el tiempo τ requerido para la transferencia de energía electrón-molécula, menor será el valor de ε .

Paso 3:

El tercer paso del modelo implica la eyección del electrón de la molécula vibracionalmente excitada. Para poder calcular la probabilidad de emisión impondremos la conservación del momento angular L_e :

$$L_e = \mu v b = \mu' v' b' \quad (6.3)$$

en donde μ , v y b son respectivamente la masa reducida electrón-molécula, la velocidad relativa y el parámetro de impacto, y los valores señalados con prima representan cantidades post-emisión. Teniendo en cuenta que en un proceso de excitación vibracional $\mu = \mu'$ obtenemos:

$$b^2 = \frac{v'^2}{v^2} \cdot b'^2 = \frac{E'_T}{E_T} \cdot b'^2 \quad (6.4)$$

por lo tanto podemos relacionar b_{max} con el valor máximo del parámetro de impacto de salida post-emisión b'_{max} de la siguiente forma:

$$b_{max}^2 = \frac{E'_T}{E_T} \cdot b_{max}'^2 \quad (6.5)$$

La sección eficaz total para el proceso de excitación vibracional podremos escribirla, desde un punto de vista clásico como:

$$\sigma(E_T, E'_T) = \int_0^{b_{max}} 2\pi b \cdot p(\vec{v} \cdot \vec{r}) P(b, E_T, E'_T) db \quad (6.6)$$

en donde $p(\vec{v} \cdot \vec{r})$ es de naturaleza estereo-dinámica y establece que la probabilidad de transferencia del momento es proporcional al producto escalar $\vec{v} \cdot \vec{r}$ en donde \vec{v} es la velocidad del electrón y \vec{r} es el vector que define la distancia del enlace de la molécula que será excitado por la interacción con el electrón.

Si la señal de electrones detectados después de la excitación vibracional de la molécula se corresponde sólo con aquellos emitidos en la dirección normal a la superficie, entonces podemos simplificar el factor estereo-dinámico en $p(\vec{v} \cdot \vec{r}) = |\cos\theta|$ en donde θ será el ángulo formado entre el enlace excitado del adsorbato y la normal a la superficie. Si el enlace se encuentra prácticamente perpendicular a la superficie, entonces $p \cong 1$, obteniendo

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LA EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN
 ADSORBIDO EN Cu(100) MEDIANTE UN MODELO DINÁMICO 149

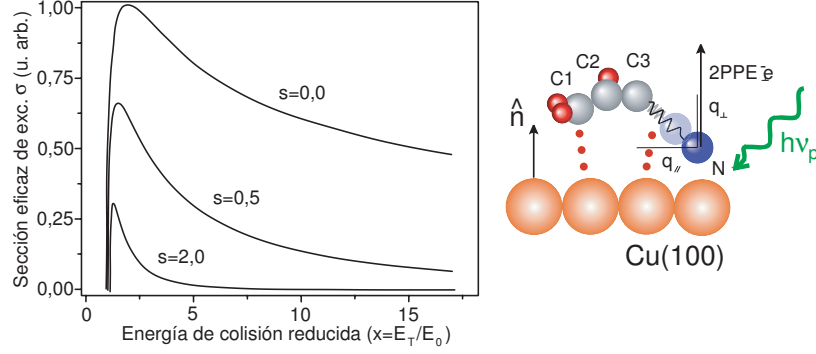


FIGURA 6.4: Izquierda: simulación numérica para $\pi q/\sqrt{E_0}=1$ de la ecuación 6.10. Se muestra la sección eficaz de excitación de la molécula para tres valores $s=0$, $s=1/2$ y $s=2$ en función de la energía reducida de colisión del electrón. Cuando la única restricción que se impone a la colisión es la conservación del momento angular obtenemos un comportamiento como el mostrado para $s=0$. Derecha: geometría de adsorción del ACN sobre Cu(100) en la que el electrón fotoemitido perpendicularmente a la superficie e_{\perp}^{-} excita la coordenada q_{\perp} del enlace triple entre el átomo C₃ y el N del ACN.

$$\begin{aligned}\sigma(E_T, E'_T) &= \exp \left[- (E'_T/\epsilon)^{(1/2)} \right] \int_0^{b_{max}} 2\pi b db \\ &= \pi \cdot \exp \left[- (E'_T/\epsilon)^{(1/2)} \right] \cdot \frac{E'_T}{E_T} \cdot b_{max}'^2 \quad (6.7)\end{aligned}$$

Para poder calcular $b_{max}'^2$ podemos hacer uso del modelo de barrera centrífuga¹⁵⁵ que propone un potencial de larga interacción entre una carga y una partícula neutra con la forma funcional $V(R) \cong C_4 \cdot R^{-4}$ en donde $C_4 = (k^2 \cdot e^2 \cdot \alpha)/2$ con $k=1/(4\pi\epsilon_0)$ siendo ϵ_0 la permitividad del vacío, e la carga del electrón, α la polarizabilidad del adsorbato y R la distancia electrón-molécula. Se puede demostrar que¹⁵⁶

$$b_{max}'^2 = (2k^2 e^2 \alpha / E_T')^{1/2} \quad (6.8)$$

por lo que la expresión final para la sección total de excitación vibracional quedaría:

$$\sigma(E_T, E'_T) = \pi q \frac{(E'_T)^{1/2}}{E_T} \exp \left[-(\Delta E / \varepsilon)^{(1/2)} \right] \quad (6.9)$$

en donde $\beta = k(2e^2\alpha)^{1/2}$. La ecuación 6.9 puede ser reescrita como:

$$\sigma = (\pi\beta/E_0^{1/2}) \frac{(x-1)^{1/2}}{x} \exp \left[-s^{1/2} \cdot (x-1)^{1/2} \right] \quad (6.10)$$

En esta expresión hemos introducido la energía traslacional reducida x con $x=E_T/E_0$ y el parámetro s dependiente de la energía característica en la forma $s=E_0/\varepsilon$. La Figura 6.4 (izquierda) muestra una simulación numérica para $\pi q/\sqrt{E_0}=1$ de la ecuación 6.10. Se muestra la sección eficaz de excitación de la molécula para tres valores $s=0$, $s=1/2$ y $s=2$ en función de la energía reducida de colisión del electrón. En la misma Figura (derecha), se muestra la geometría de adsorción del ACN sobre Cu(100). Dado que para el proceso de transferencia de energía en vibración, E_T debe ser mayor que la energía vibracional umbral E_0 , obtenemos que $x>1$. Para $s=0$, tenemos que la ecuación 6.10 queda reducida a

$$\sigma = \pi q \frac{(E_T - E_0)^{1/2}}{E_T} \quad (6.11)$$

Primer caso aplicado. Excitación vibracional de ACN/Cu(100) por electrones fotoemitidos de baja energía:

El primer caso aplicado se centra en resultados de la presente Tesis sobre excitación vibracional de ACN quimisorbido sobre Cu(100). En la Figura 6.5 se muestran los resultados experimentales de la probabilidad de excitación en función de la energía cinética de los electrones fotoemitidos para $\lambda=510$ nm⁹⁷. Para esta longitud de onda del haz láser y un proceso de absorción bifotónico, la distribución de fotoelectrones alcanza una energía cinética máxima de 270 meV señalada en la Figura. Las dos bandas de excitación muestran unos máximos centrados en ≈ 200 meV y ≈ 255 meV que se corresponden con las bandas de tensión $\nu_4(\text{C}\equiv\text{N})$ y $\nu_5(\text{C}=\text{C})$. Las curvas roja y azul en la

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LA EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN
 ADSORBIDO EN Cu(100) MEDIANTE UN MODELO DINÁMICO 151

TABLA 6.2: Comparación de energías de excitación vibracional (en meV) obtenidas de experimentos en fase gaseosa¹⁰⁴, cálculos de DFT¹⁰⁸ y parámetros ajustados por el modelo dinámico¹⁵³.

ACN sobre Cu(100)			
Paámetros modo vibracional	C=C	C≡N	Unidades
Energía vibracional E_0			
Fase gaseosa	200	278	(meV)
Teoría DFT, ACN sobre clúster Cu	172	245	(meV)
Ajuste sobre datos exp. 2PPE	183 ± 15	248 ± 15	(meV)
Parámetro ε	$1,4 \pm 0,12$	$2,05 \pm 0,17$	(meV)
Tiempo (mínimo) de tránsito τ	14,1	11,7	(fs)
Periodo vibracional T_{vib}	23,8	17,6	(fs)

Figura 6.5, representan los ajustes del modelo para las bandas ν_5 y ν_4 respectivamente¹⁵³. Como se comentó antes, el parámetro- ε incorpora el requisito de energía traslacional necesaria para la creación del ion negativo y por lo tanto la transferencia de energía intra-molecular necesaria para la excitación vibracional. El valor del parámetro- ε es inversamente proporcional al tiempo necesario para la transferencia de energía. En el caso de la banda ν_5 (C=C) el valor de ε es de 1,4 meV mientras que para la banda ν_4 (C≡N) es de 2,05 meV. Bajo las condiciones experimentales del proceso de excitación vibracional⁹⁷ se estimó un recubrimiento del Cu(100) inferior a 0,2 desestimándose por tanto la presencia de multicapas. El valor de la distancia de los núcleos de N y C₁ a la superficie se estimó^{108, 157} entre 1,9-2,0Å y el grosor de la capa de moléculas de ACN de $\approx 3\text{Å}$, por lo que en el modelo hemos supuesto un valor de d_c doble de la distancia entre el enlace adsorbato-substrato. Para estos valores de ε y d_c , obtenemos un tiempo de tránsito del electrón por la molécula $\tau = (m_e d_c^2 / 2\varepsilon)^{1/2}$ entre 10-15 fs. Estos valores de τ son del orden de los periodos de vibración de los enlaces C=C y C≡N del ACN quimisorbido. En la Tabla 6.2 se ofrecen los valores numéricos para ambos enlaces ajustados.

Segundo caso aplicado. Excitación vibracional de NH₃/Cu(100) mediante STM:

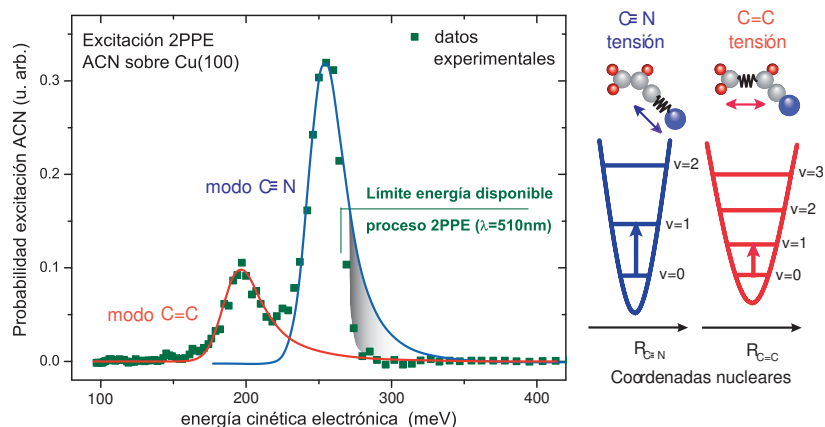


FIGURA 6.5: (Izquierda) Los cuadrados en verde representan resultados experimentales de excitación de ACN sobre Cu(100) por electrones de muy baja energía generados mediante 2PPE con $\lambda=510$ nm⁹⁷. Con esta energía por fotón se pueden obtener distribuciones de fotoelectrones de hasta 270 meV. En rojo se representa el mejor ajuste del modelo para la excitación de la componente q_{\perp} del enlace C=C mientras que en azul se muestra el mejor ajuste del modelo para la excitación de la componente q_{\perp} del enlace C≡N¹⁵³. Como puede observarse el ajuste para ambos modos es excelente salvo en la parte de mayor energía del enlace C≡N dado el defecto de carga señalado en gris al no generar fotoelectrones con energía cinética superior a 270 meV. (Derecha) El esquema muestra los modos de tensión C≡N y C=C, así como las transiciones vibracionales (0→1).

Para verificar la universalidad del modelo, es escogió un sistema desde el punto de vista experimental totalmente diferente en el que se excitase vibracionalmente el adsorbato por interacción electrónica. El experimento seleccionado es un microscopio de efecto túnel (STM) de baja temperatura en el que se ajusta la corriente de tuneo y la energía de los electrones para activar selectivamente los modos de tensión simétricos ν_1 N-H o N-D de moléculas NH₃ y ND₃ adsorbidas sobre Cu(100)¹⁵⁸. La excitación del modo ν_1 permite sobrepasar el umbral de energía conectados con el desplazamiento de la molécula sobre la superficie. Por lo tanto, bajo condiciones experimentales de baja temperatura de la superficie (5K), se induce el movimiento molecular mediante STM. La Figura 6.6(a) representa una imagen de STM en la que se muestran tres moléculas de NH₃ adsorbidas en Cu(100)

6.2. CARACTERIZACIÓN DE LA EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100) MEDIANTE UN MODELO DINÁMICO 153

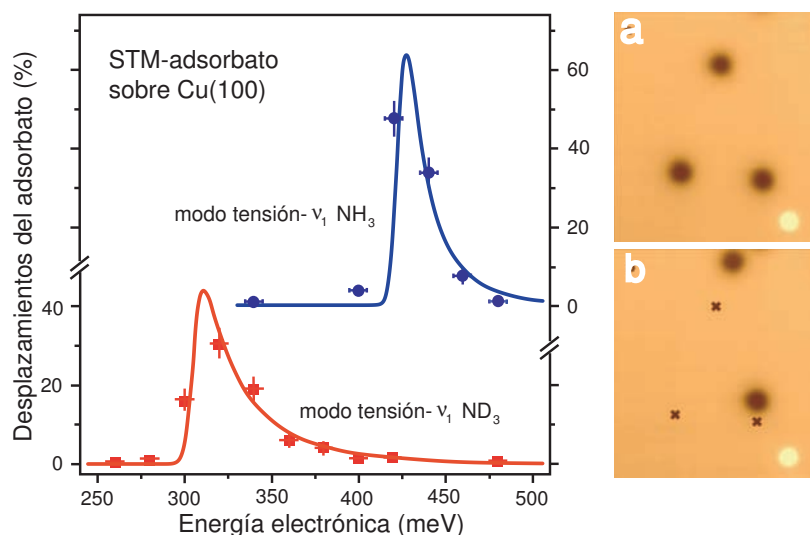


FIGURA 6.6: Ajuste mediante el modelo dinámico de los resultados experimentales de excitación vibracional de NH_3 (círculos azules) y ND_3 (cuadrados rojos) obtenidos mediante STM de baja temperatura¹⁵⁸. (a) Imagen de STM de tres moléculas de NH_3 adsorbidas sobre Cu(100). (b) Imagen del mismo área tras el tuneo a través de las mismas con electrones de 420 meV.

(sombras oscuras en Figura 6.6 (a) y (b)). La Figura 6.6(b) muestra el mismo área tras el tuneo desde la molécula a la superficie con electrones de 420 meV, para una intensidad de corriente inferior a 0,5 nA. La posición original de las moléculas de NH_3 se han marcado con una cruz. Como puede observarse, dos de las tres moléculas se han desplazado hacia nuevas posiciones, mientras que la tercera se ha desorbido. El círculo que se aprecia en la parte inferior derecha de las imágenes (en color amarillo) se identifica con un defecto de la superficie, resultando de gran utilidad como referencia.

La Figura 6.6 (izquierda) presenta los datos adaptados de¹⁵⁸ (círculos en azul) la distribución de excitación del enlace N-H y en cuadrados en rojo la del enlace N-D del experimento de Pascual et al¹⁵⁸. El trazo continuo se presentan los mejores ajustes aplicando nuestro modelo¹⁵³. Como puede observarse se ajustan correctamente los resultados

TABLA 6.3: Comparación de energías de excitación vibracional (en meV) obtenidas de experimentos en fase gaseosa¹⁰⁴, clúster B3LYP sobre Ni(111)¹⁵⁹, resultados STM¹⁵⁸ y parámetros ajustados por el modelo dinámico¹⁵³.

NH ₃ , ND ₃ sobre Cu(100)	NH ₃	ND ₃	Unidades
Parámetros tensión simétrica v_1			
Energía vibracional E_0			
Fase gaseosa	414	300	(meV)
Clúster B3LYP sobre Ni(111)	407	-	(meV)
Ajuste datos STM	≈ 400	≈ 300	(meV)
Ajuste datos presente Tesis	405 ± 10	288 ± 10	(meV)
Parámetro ϵ	$1,6 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,5$	(meV)
Tiempo (mínimo) de tránsito τ	13,2	9,3	(fs)
Periodo vibracional T_{vib}	10,6	15,1	(fs)

experimentales tanto en intensidad como el desplazamiento isotópico para el ND₃. En la Tabla 6.3 se muestran los parámetros de los ajustes de los datos frente a valores experimentales en fase gaseosa y teóricos en fase condensada.

6.3 CARACTERIZACIÓN DE LA EXCITACIÓN DE H₂O Y D₂O ADSORBIDO EN Au(111)

La función trabajo ϕ medida del Cu(100) alcanzó un valor de 4,59 eV. Por otra parte, el valor de la función trabajo ϕ medida del Au(111) se evaluó en 5,27 eV, es decir, 0,68 eV en exceso comparado al valor del Cu. Por eso, se decidió generar fotoemisión con fotones en el UV. Como se mostró en la Figura 4.24, los espectros generados con fotones UV+VIS originaban dos estructuras centradas en 1,27 eV y 1,64 eV. La Figura 6.7 muestra las bases para la discusión del espectro de 2PPE mostrado en la Figura 4.24 según los cálculos de Eckardt et al.¹²⁸. En esta Figura se muestra la dirección de alta simetría LF con las bandas sp y d en trazo rojo continuo. En trazo discontinuo se muestran por debajo de E_F una resonancia superficial (Surface Resonance) SR $n=0$

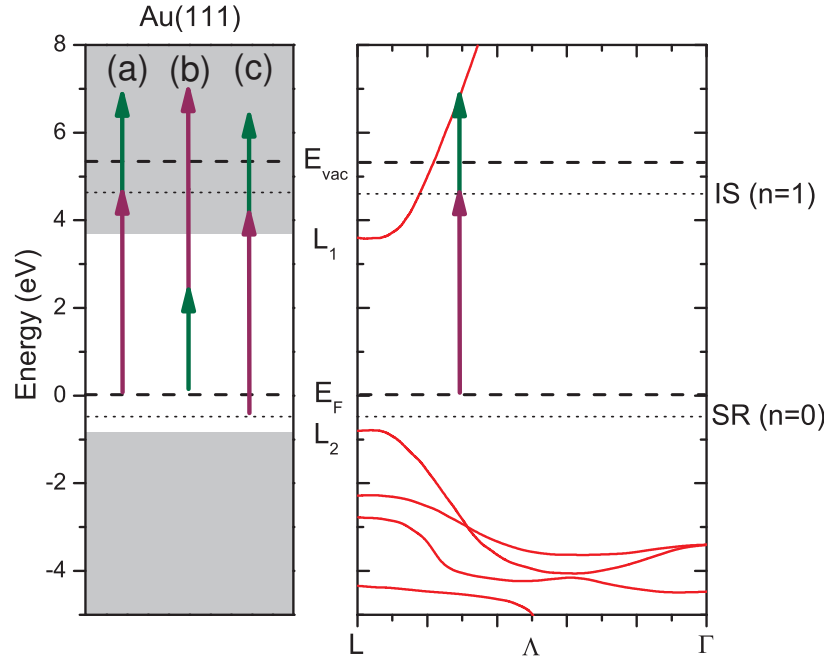


FIGURA 6.7: Bandas electrónicas (bandas sp y d en trazo rojo continuo) para el Au(111) en la dirección de alta simetría $L\Gamma$. En trazo discontinuo se muestran la resonancia superficial $SR(n=0)$ y el primero de la serie de los estados imagen $IS (n=1)$. Para estas energías por fotón (4,66 eV para el UV y 2,33 eV para el VIS) pueden poblarse IS (a), obtener fotoemisión mediante un estado intermedio virtual sin poblar IS (b) y generar una transición desde $SR(n=0)$ (c).

y por debajo de la energía de vacío E_v el primero de la serie de los estados imagen $IS n=1$. Para estas energías por fotón (4,66 eV para el UV y 2,33 eV para el VIS) es imposible obtener fotoemisión desde las bandas localizadas d del Au. Tres procesos si pueden tener lugar para estas energías: (a) absorción de un fotón de UV desde valores energéticos cercanos a E_F para obtener una transición hasta el primer estado imagen $n=1$ y la posterior absorción de un fotón de VIS para generar la fotocorriente, (b) absorción de un fotón de VIS desde valores energéticos cercanos a E_F pero sin suficiente energía como para poder alcanzar $n=1$ y absorción de un segundo fotón de UV desde el estado virtual

TABLA 6.4: Comparación de los valores de SR(n=0) y el primer estado imagen IS(n=1) para Au(111) obtenidos mediante diferentes técnicas experimentales. Los valores de SR toman como origen de energía E_F , mientras que IS toma como origen E_v

Grupo	SR(n=0)(eV)	IS(n=1) (eV)	Método
Woodruff et al. (1986) ¹²⁰	-0,6	*	IPES
Straub et al. (1986) ¹⁶⁰	-0,42	*	IPES
Chulkov et al.(2001) ¹⁶¹	-0,8	-0,505	aprox. GW
Lindstrom et al.(2001) ¹²¹	-0,8	*	2PPE
Kowalczyk et al.(2006) ¹⁶²	*	-0,47	STS
Tesis	-0,45	-0,65	2PPE

hasta sobrepasar la función trabajo ϕ . Hay que tener en cuenta que los procesos (a) y (b) pueden darse simultáneamente. Por último (c) absorción de un fotón de VIS (o de UV) desde el estado SR(n=0) sin poder alcanzar n=1 y posterior absorción de un segundo fotón de UV (o de VIS) para generar la fotocorriente. Por lo tanto podremos identificar el pico centrado en 1,27 eV como SR y el pico cercano a E_F y localizado en 1,64 eV como IS(n=1). Teniendo en cuenta las energías por fotón y la ϕ medida para el Au(111), las medidas obtenidas localizarían SR a -0,45 eV por debajo de E_F y IS(n=1) -0,65 eV por debajo de E_v . Tales medidas son congruentes con resultados experimentales y cálculos ya publicados sobre la localización energética de ambos estados. La tabla 6.4 ofrece una comparativa entre los resultados de la presente Tesis y resultados ya publicados.

Dada la gran cantidad de electrones secundarios que se generaban durante el proceso de fotoemisión (UV+VIS) se decidió obtener fotoemisión del Au(111) mediante dos fotones VIS+VIS trabajando a λ (láser)=420 nm. Como se mostró en la Figura 4.23 el espectro 2PPE del Au(111) generado con fotones de 2,95 eV no presenta picos ni estructuras reseñables salvo cierto máximo con energía cinética 0,18 eV que se correspondería con una alta densidad electrónica -0,45 eV por debajo de E_F compatible con la SR identificada en el experimento de 2PPE (UV+VIS). Este espectro apenas sin estructuras, con una forma muy similar al publicado por Cao et al.¹⁶³ con 3,2 eV de energía y pul-

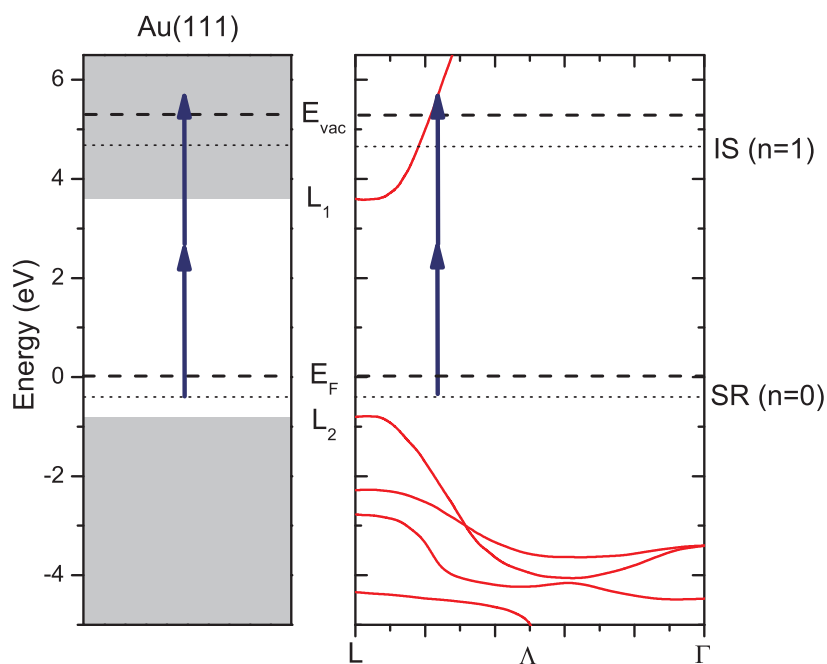


FIGURA 6.8: Bandas electrónicas (bandas *sp* y *d* en trazo rojo continuo) para el Au(111) en la dirección de alta simetría LΓ. Para estas energías por fotón (2,95 eV) no puede poblarse IS(n=1). Sólo es posible obtener fotoemisión mediante un estado intermedio virtual sin poblar EI y generar una transición desde SR(n=0).

sos de 40 femtosegundos en Au(111), es ideal para estudiar el efecto de adsorbatos en el espectro de fotoemisión. La Figura 6.8, muestra las mismas bandas *sp* y *d* de la Figura 6.7, bajo las nuevas condiciones de trabajo en el visible. Usando fotones de 2,95 eV, es imposible poblar IS(n=1) por lo que no se obtendrá señal de este estado superficial. Sin embargo, la energía por fotón sí es suficiente como para poder obtener fotocorriente del estado SR(n=0).

El agua sólida amorfa, ASW (Amorphous Solid Water) se forma bajo velocidades de depósito $<2 \text{ nm s}^{-1}$ de agua en forma vapor sobre superficies a una temperatura $T < 120 \text{ K}$ ¹⁶⁴. Esta fase del hielo se caracteriza por su gran cantidad de defectos y enlaces de hidrógeno libres. En caso de presiones de trabajo inferiores a la atmosférica, se

TABLA 6.5: Comparación de los umbrales de excitación vibracional ν_1 , ν_2 y ν_3 para distintos sistemas H₂O/Au(111). En primer término aparecen resultados en fase gaseosa. (NR) indica umbral no resuelto. ↓ indica bicapa (BL) con un H apuntando hacia la muestra y ↑ indica bicapa (BL) con un H apuntando en sentido contrario.

Sistema	ν_1 (meV)	ν_2 (meV)	ν_3 (meV)
H ₂ (gas) ¹⁶⁶	453	198	465
H ₂ O/Cu(111)@16K ¹⁶⁷	430±20(NR)	220	430±20(NR)
H ₂ O/Au(111)@120K ¹⁶⁸	408(NR)	204	452
H ₂ O/Au(111)↑ ¹⁶⁹	400, 444	201	466
H ₂ O/Au(111)↓ ¹⁶⁹	402, 436	202	468
H ₂ O/Au(111)@104K(Tesis)	412	204	428

forma el llamado hielo LDA (Low Density Amorphous) con una densidad $\approx 0,94 \text{ gcm}^{-3}$. Bajo calentamiento de la muestra en un intervalo de temperaturas 130K-150K, la capa de ASW se reordena en una variante metaestable I_c con estructura cristalina cúbica. Si se incrementa la temperatura hasta $\approx 200\text{K}$, el hielo en fase I_c vuelve a reordenarse para formar I_h , con estructura cristalina hexagonal, predominante en la biosfera terrestre¹⁶⁵.

El espectro de excitación vibracional de LDA de H₂O adsorbido a 104K sobre Au(111) se mostró en la Figura 4.28 y mostraba claramente las bandas de excitación de los modos ν_2 (que asociaremos, sin poder confirmarlo, al modo de flexión del H₂O) con un umbral de excitación 204 meV, ν_1 (tensión simétrica) con un umbral de excitación 412 meV y el ν_3 (tensión asimétrica) con un umbral de excitación 428 meV, encontrándose estos dos últimos modos en parte solapados. Estos valores de excitación, se alejan de los valores del H₂O en fase gaseosa, existiendo desplazamientos hacia el rojo (a menor energía) y el azul (a mayor energía), fenómeno bien conocido. ν_2 sufre un desplazamiento hacia el azul de 6 meV, mientras que ν_1 y ν_3 se desplazan respectivamente 41 y 38 meV hacia el rojo en fase consensada con respecto a los valores experimentales de EELS publicados por el grupo de Makochekanwa et al.¹⁶⁶. Es por lo tanto destacable el pequeño desplazamiento de ν_2 con respecto a ν_1 y ν_3 , casi un orden de magnitud inferior.

La Tabla 6.5, muestra los valores de excitación vibracional del H₂O en fase gaseosa¹⁶⁶ frente a umbrales de excitación en fase condensada. Como se puede apreciar los resultados presentados en esta Tesis son comparables a los obtenidos por distintas técnicas como STM¹⁶⁷, HREELS¹⁶⁸ y cálculos DFT¹⁶⁹. Se han escogido resultados de otros grupos de H₂O condensado por debajo de 130K para una mejor comparación con la temperatura de condensación de trabajo (104K). Es interesante destacar la falta de resolución de las medidas de las técnicas enumeradas, que con frecuencia no pueden resolver los umbrales de excitación vibracional que sí quedan cuantificados en las medidas realizadas con fotoemisión umbral de electrones de baja energía.

El calentamiento de la muestra de Au(111) desde la temperatura de exposición T_{exp} hasta la de trabajo $T_{trabajo}$ provoca un desplazamiento hacia el rojo de los umbrales de excitación vibracional de los modos ν_1 , ν_2 y ν_3 como se observó en la Figura 4.29. Los espectros de esta figura mostraban en cuadrados gris claro, el espectro de excitación vibracional del sistemas H₂O/Au(111) para una temperatura de la muestra de T=104K. En la misma figura, se mostraba en cuadrados sólidos en rojo el espectro de excitación vibracional del mismo sistema a T=155K.

Como se ha comentado, para una temperatura $T_{inicial}=104K$ ($T_{inicial}<120K$) del Au(111), podemos asegurar la condensación en forma de ASW sobre la muestra. También es posible asegurar que no se creará la llamada fase HDG (High Density Glassy Water, con una densidad de $1,1 \text{ g cm}^{-3}$) del hielo al trabajar muy por encima de la temperatura descrita para su formación ($\approx 10K$ ¹⁷⁰). Por otro lado para $T_{final}=155K$ ($T_{final}>130-150K$) se puede asegurar que la monocapa de ASW se ha reordenado en I_c . La pérdida del orden en el caso del hielo cristalino I_c provoca que las frecuencias de vibración se encuentren forzadas por la estructura de la red. Por otra parte, en el caso del hielo amorfo ASW, estas frecuencias dejan de estar forzadas por la estructura, ya que las moléculas de H₂O se encuentran dispuestas y orientadas de forma aleatoria. De esta forma, los efectos de acoplamiento desapare-

TABLA 6.6: Comparación de los desplazamientos de los umbrales de excitación vibracional Δv_1 , Δv_2 y Δv_3 al calentar la muestra desde $T \approx 100\text{K}$ hasta $T \geq 135\text{K}$.

Sistema	$\Delta v_1(\text{meV})$	$\Delta v_2(\text{meV})$	$\Delta v_3(\text{meV})$
H ₂ O/Pt(100K→139K) ¹⁷¹	-15	*	-18
H ₂ O/Cu(111)(100K→139K) ¹⁷²	-19	-18	-28
H ₂ O/Au(111)(104K→155K)(Tesis)	-19	-34	-15
D ₂ O/Au(111)(102K→153K)(Tesis)	-22	-26	-20

cen y deja de tener sentido aplicar las reglas de selección. La debilidad de los enlaces de hidrógeno, provoca un desplazamiento de las vibraciones moleculares hacia frecuencias mayores y un desplazamiento de las vibraciones de la red a frecuencias menores.

La Tabla 6.6 muestra los resultados obtenidos para el sistema H₂O-/Au(111) en comparación con medidas realizadas por RAIR¹⁷¹ y HREE-LS¹⁷² en intervalos de temperatura similares. La Figura 4.31 (ver Capítulo de Resultados) muestra el efecto de la temperatura de la muestra en los valores de los umbrales de los modos de tensión simétrica v_1 , flexión v_1 y tensión asimétrica v_3 para el sistema D₂O/Au(111) cuando se eleva la temperatura desde $T=102\text{K}$ hasta $T=153\text{K}$, de forma similar a la realizada con H₂O. No he encontrado resultados publicados para el sistema D₂O/Au(111) con el fin de poder comparar los datos experimentales. La Tabla 6.6 muestra también los resultados de desplazamiento para el sistema D₂O/Au(111).

Es interesante destacar que el desplazamiento de los valores umbral para los modos v_1 y v_3 es similar para ambos sistemas (H₂O/Au(111) y D₂O/Au(111)) y en comparación con los valores de la literatura. Sin embargo, tanto para el H₂O como para el D₂O el desplazamiento del umbral de excitación vibracional para la flexión v_2 es sensiblemente superior el medido en la presente Tesis si se compara con los valores publicados.

Los niveles energéticos de los modos del D₂O en estado gaseoso se evalúan para los modos bajo estudio como $v_1=331\text{ meV}$, $v_2=145\text{ meV}$ y $v_3=346\text{ meV}$ ¹⁷³, es decir, un desplazamiento isotópico con respecto a H₂O en fase gaseosa hacia el rojo que se cuantifica como:

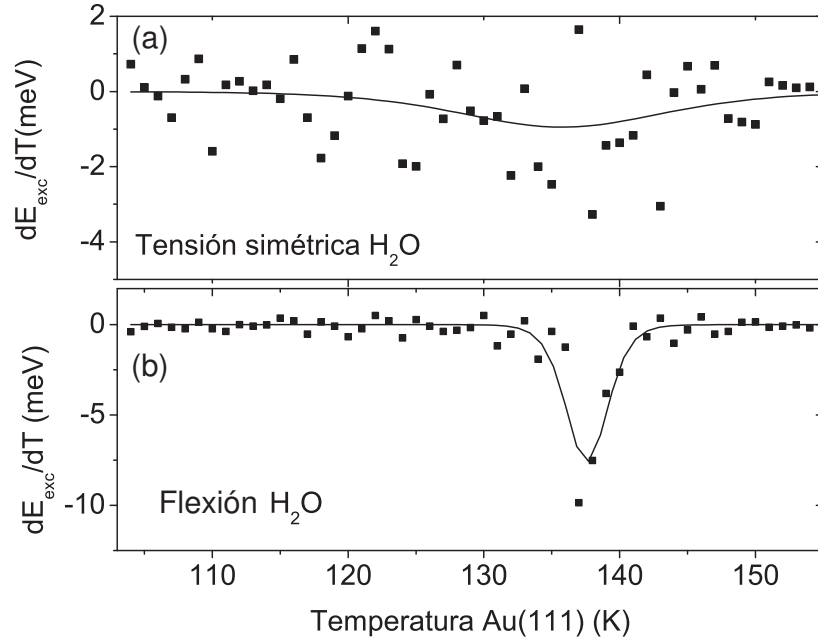


FIGURA 6.9: Derivada de los valores experimentales de umbral de excitación vibracional, dE_{exc}^{umbra}/dT frente a la temperatura de la muestra para el sistema H₂O/Au(111). (a) Tensión simétrica. (b) Flexión.

$\Delta(v_1)=122$ meV, $\Delta(v_2)=53$ meV y $\Delta(v_3)=120$ meV. En fase condensada no existen medidas publicadas del sistema D₂O/Au(111) y apenas existe bibliografía para el D₂O sobre otros sustratos. Quizás uno de los pocos resultados que existen en la literatura, son los publicados por Chen et al.¹⁷⁴ en Al(111) en los cuales evaluaban $v_1=321$ meV, $v_2=150$ meV y $v_3=321$ meV, sin poder resolver correctamente los modos de tensión simétricos y asimétrico. La Figura 4.30 muestra en cuadros sólidos en verde el espectro de excitación (desplazado en el eje de las ordenadas para mejor comparación) de los modos del D₂O sobre Au(111) para una temperatura de exposición y trabajo de 102K. En la parte inferior de la gráfica, en cuadrados en gris claro, se muestra el espectro de excitación del H₂O sobre Au(111) a una temperatura similar T=104K para poder apreciar el desplazamiento

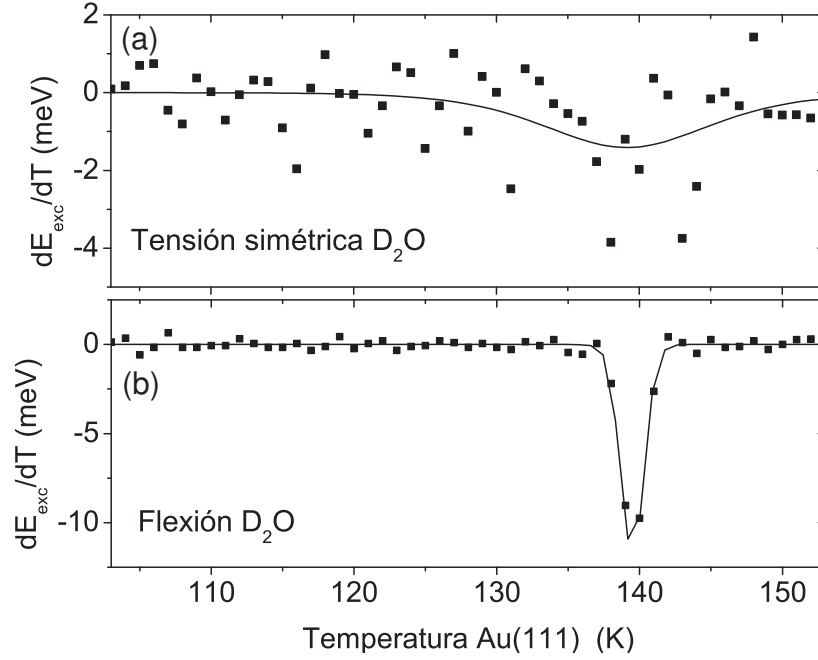


FIGURA 6.10: Derivada de los valores experimentales de umbral de excitación vibracional, dE_{exc}^{umbral}/dT frente a la temperatura de la muestra para el sistema $D_2O/Au(111)$. (a) Tensión simétrica. (b) Flexión.

to isotópico: $\Delta(v_1)=119$ meV, $\Delta(v_2)=58$ meV y $\Delta(v_3)=110$ meV. Tales valores de desplazamiento son muy cercanos a los correspondientes a la fase gaseosa.

La Figura 6.9 muestra dE_{exc}^{umbral}/dT frente a la temperatura de la muestra para el sistema $H_2O/Au(111)$ para el modo de tensión simétrica v_1 (a) y de flexión v_2 (b). En ambos casos, los cuadrados sólidos en negro se corresponden con la derivada de los valores experimentales de umbral de excitación vibracional de las Figuras 4.32 y 4.33. La línea continua se corresponde con la derivada del mejor ajuste de los mismos datos. Como puede apreciarse, ambos ajustes ofrecen una temperatura similar de transición orden-desorden: $T_c=136,4K$ para v_1 y $T_c=137,4K$ para v_2 . Los valores de anchura a media altura (FWHM) son sin embargo muy distintos, resultando muy inferior la incertidum-

bre de la transición para el modo de flexión en comparación con el de tensión simétrica: FWHM=18,3K para ν_1 y FWHM=3,6K para ν_2 . Este resultado para T_c se encuentra en buen acuerdo con la temperatura de transición referida por Scott et al.¹⁷⁵ de $T_c=136K$. En la literatura existen otras referencias que caracterizan esta transición amorfo cristalina en superficie. Podemos citar el trabajo publicado por Haq et al.¹⁷⁶ en el que identificaron la transición en un intervalo de temperaturas 125-135K para el sistema H₂O/Pt(111). También podemos citar el trabajo de Chakarov et al.¹⁷⁷ en donde identificaron la transición a $T_c>155K$ en el caso de H₂O en grafito.

La Figura 6.10 muestra dE_{exc}^{umbral}/dT frente a la temperatura de la muestra para el sistema D₂O/Au(111) para el modo de tensión simétrica ν_1 (a) y de flexión ν_2 (b). De la misma forma que en la Figura 6.9, los cuadrados sólidos en negro se corresponden con la derivada de los valores experimentales de umbral de excitación vibracional de las Figuras 4.34 y 4.35. La línea continua se corresponde con la derivada del mejor ajuste de los mismos datos. Como puede apreciarse, ambos ajustes ofrecen una temperatura similar de transición orden-desorden: $T_c=138,8K$ para ν_1 y $T_c=139,4K$ para ν_2 . Los valores de anchura a media altura (FWHM) son como en el caso del H₂O muy distintos para cada modo: FWHM=18,3K para ν_1 y FWHM=3,6K para ν_2 . Es interesante destacar que la transición amorfo-cristalina para el sistema D₂O/Au(111), se completa a una $T_c \approx 2K$ por encima de la hallada para el sistema H₂O/Au(111). No se ha encontrado bibliografía publicada al respecto para el sistema del D₂O.

Podemos concluir, por lo tanto, que para el sistema H₂O/Au(111) se obtiene una temperatura para la transición amorfo-cristalina de $T_c \approx 137K$, siendo su efecto mucho más abrupto para el desplazamiento del modo de flexión en comparación con el de tensión simétrica. El este comportamiento abrupto del desplazamiento de ν_2 en comparación con ν_1 en función de T , impide confirmar la asignación como modo de flexión sin poder descartar otras contribuciones. Será necesario, quizás, realizar más experimentos y un soporte teórico adecuado. Para el sistema D₂O/Au(111) se obtiene una temperatura para la

transición amorfo-cristalina de $T_c \approx 139\text{K}$, volviéndose a identificar el mismo comportamiento para ν_1 y ν_2 .

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

7.1 CAPTURA ELECTRÓNICA DISOCIATIVA DE ACRILONITRILO (ACN) SOBRE Cu POLICRISTALINO. CATÁLISIS LÁSER

Durante el periodo de la presente Tesis, se montó un sistema experimental especialmente diseñado para estudios inducidos por luz láser de infrarrojo medio de adsorbatos en superficie, que permitía la caracterización de la captura electrónica disociativa (DEA) de adsorbatos en superficie.

En este sistema experimental, se demostró la existencia de efectos catalíticos inducidos por láser en los procesos DEA para moléculas adsorbidas en metales. Se obtuvieron claros ejemplos de tales efectos catalíticos con la medida de las señales de SF_5^- , CN^- y I^- para las moléculas SF_6 , ACN y CH_3I adsorbidas en Ba y ACN adsorbida en Cu, ambas superficies policristalinas.

Se escogió el sistema ACN/Cu, para profundizar en el estudio de los procesos de DEA. Mediante la medida de los productos e^- y CN^- en función de la longitud de excitación del láser se demostró la selectividad vibracional del proceso de captura electrónica disociativa. El cociente CN^-/e^- *replicaba* el espectro de IR del ACN en fase gaseosa desplazado hacia el rojo $20,17\text{ cm}^{-1}$, desplazamiento debido a los enlaces substrato-adsorbato.

7.2 MEDIDA FUNCIÓN TRABAJO DE Cu(100) Y Au(111)

Se caracterizó con precisión la función trabajo ϕ de dos substratos: Cu(100) y Au(111) con valores $\phi=4.59\pm0.01$ eV y $\phi=5.27\pm0.05$ eV respectivamente. Para poder obtener estos resultados, se varió la energía de excitación del láser barriendo en energía por encima de la función trabajo, cerca de valor de ϕ y por debajo de la barrera de la función trabajo mientras se medían los valores integrados de la señal electrónica generada mediante dos fotones de luz visible. Las medidas para el Cu(100) se realizaron con un paso de 5 nm entre espectros ($\Delta E=42$ meV), por lo que para su análisis se trabajó con una función teórica $F(\lambda)$. Las medidas para el Au(111) se realizaron con un paso de 1 nm entre espectros ($\Delta E=12$ meV), por lo que se pudo trabajar directamente con los datos experimentales.

El uso de 2PPE con luz visible, evita las posibles interferencias con impurezas y adsorbatos residuales al trabajar con luz ultravioleta, y reduce la presencia de electrones secundarios que empeoran la precisión de los resultados. Además, el método ofrece una medida directa de ϕ sin la necesidad de extrapolaciones o medidas indirectas. Por comparación, se midió para el Cu(100) según el método tradicional de evaluar al anchura espectral de la distribución de fotoemisión, obteniendo un valor de ϕ similar (4,58 eV) pero con una desviación estándar de ± 0.12 eV.

Para el sistema $H_2O/Au(111)$, se caracterizó el mismo en el rango de la submonocapa y multicapa, pudiendo medir ϕ en ambos rangos. El valor de ϕ para 1 monocapa a $T(\text{muestra})=101\text{K}$ se evaluó en $\phi=4.86$ eV.

7.3 TRANSICIONES INTRABANDA EN Cu(100)

En esta Tesis se presentan los primeros resultados correspondientes a transiciones intrabanda entre estados *sp* de cobre generadas mediante 2PPE en Cu(100). Para ello se diseñó, fabricó y se puso en marcha un sistema experimental diferente al de infrarrojo, especial-

7.4. EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100) 67

mente orientado al estudio de procesos inducidos por luz láser de visible y ultravioleta en superficie. El estudio se realizó con energías por fotón ligeramente superiores a la mitad del valor de la función trabajo por lo que la fotoemisión se realizó cerca del umbral. Bajo estas condiciones el estado intermedio del proceso de fotoemisión se corresponde con un estado volumen asociado al punto de alta simetría X'_4 . La identificación de estados imagen (IS) superficiales en metales por 2PPE resulta una tarea accesible, existiendo una amplia literatura analizando los diferentes IS($n=1, \dots, n$) en diferentes superficies metálicas. Sin embargo reviste de mucha mayor complejidad la medida de estados volumen mediante 2PPE, por lo que apenas existe literatura publicada sobre el tema.

Se llevó a cabo un estudio de este estado en función de la temperatura de la muestra así como una caracterización teórica del mismo. Como resultado se consiguió medir la posición en energía del estado de volumen X'_4 con alta precisión $E_{X'_4}=2,08 \pm 0,04$ eV. La medida de este estado de volumen, incluyó la identificación y el análisis de transiciones intrabanda no antes descritas en el Cu(100).

7.4 EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE ACN ADSORBIDO EN Cu(100)

La puesta a punto del sistema Cu(100) para luz VIS/UV, permitió caracterizar el sistema ACN/Cu(100). Se consiguió excitar vibracionalmente los enlaces del ACN(adsorbido) C=C, C \equiv N, y C-H mediante una técnica novedosa. Técnicas tipo HREELS, emplean haces monocromáticos de electrones de energía E para excitar enlaces moleculares de energía ϵ , siendo $E \geq \epsilon$, al menos un orden de magnitud. El enfoque de la presente Tesis fue distinto, ya que se utilizó la fotoemisión umbral para excitar un determinado enlace con electrones de $E \approx \epsilon$. La aplicación de esta técnica al sistema ACN/Cu(100) permitió obtener espectros de excitación vibracional con una resolución sin precedentes para moléculas adsorbidas.

Gracias a la medida de estos espectros, se pudo argumentar como geometría de adsorción del ACN la denominada adsorción di- σ (ver Figura 6.2), pudiendo arrojar un nuevo sólido argumento que zanjase la cuestión sobre la geometría más probable de adsorción, tema largamente discutido en sucesivas publicaciones a lo largo de más de 10 años.

El control de la longitud de onda del láser λ y por lo tanto de $h\nu$ permitió excitar selectivamente uno, dos o tres enlaces del ACN, simplemente modificando λ . De esta manera, se abre la posibilidad de trabajar con una molécula adsorbida en una superficie que sólo tiene uno (o varios) de sus enlaces vibracionalmente excitados. Dicha ventaja no puede ser ofrecida por otras técnicas tipo HREELS o RAIRS.

Por último, se propuso un modelo dinámico que permitía caracterizar los espectros de excitación vibracional con más profundidad. Dicho modelo ofrecía parámetros como por ejemplo T_{vib} , $E_{umbrales}$, etc. Se aplicó el modelo a resultados experimentales de sistemas (NH_3 , ND_3) adquiridos mediante otras técnicas distintas a 2PPE con total satisfacción, demostrando la bondad y universalidad del mismo.

7.5 EXCITACIÓN VIBRACIONAL DE H_2O Y D_2O EN $\text{Au}(111)$

Tras aplicar los procedimientos desarrollados para el ACN/Cu(100) a los sistemas $\text{H}_2\text{O}/\text{Au}(111)$ y $\text{D}_2\text{O}/\text{Au}(111)$, se obtuvieron espectros de excitación vibracional que arrojaban nuevos datos nunca antes publicados. Se identificaron los umbrales de excitación de los modos ν_1 , ν_2 y ν_3 tanto para el H_2O como para el D_2O condensados sobre $\text{Au}(111)$. Se pudo cuantificar el desplazamiento hacia el rojo debido al efecto isotópico en ambos sistemas, así como el desplazamiento también hacia el rojo en los tres modos debido al calentamiento de la muestra.

Se midió con precisión el desplazamiento de los umbrales de excitación vibracional de ν_1 y ν_2 al aumentar la temperatura de la muestra desde $T \approx 100\text{K}$ hasta $T \approx 150\text{K}$ constatándose un desplazamiento hacia el rojo en ambos casos, siendo mucho más abrupto en el ca-

so de ν_2 . Tal comportamiento es compatible con transiciones cristalográficas orden-desorden en superficie. La temperatura de transición amorfo-cristalino, se fijó en ≈ 137 K para H₂O/Au(111) y ≈ 139 K para D₂O/Au(111).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G.J. Schulz **Resonances in electron impact on atoms.** *Review of Modern Physics*, 1973, Vol. 45(3), pp. 378-422.
- [2] G.J. Schultz. **Resonances in electron impact on diatomic molecules.** *Review of Modern Physics*, 1973, Vol. 45(3), pp. 423-486.
- [3] A. Bass y L. Sanche **DEA and CT in condensed matter.** *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, Vol. 68, pp. 3-13.
- [4] F. Haber. **The synthesis of ammonia from its elements. Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921.** Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
- [5] G. Ertl, S.B. Lee y M. Weiss **Kinetics of nitrogen adsorption on Fe(111).** *Surface Science*, 1982, Vol. 114, pp. 515-526.
- [6] G. Ertl, D. Prigge, R. Schloegl y M. Weiss. **Surface characterization of ammonia synthesis catalysis.** *Journal of Catalysis*, 1983, Vol. 79, pp. 359-377.
- [7] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D.N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler y M. Wolf. **Phonon versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001).** *Science*, 1999, Vol. 285, pp. 1042-1045.
- [8] A. Herzenberg. **Oscillatory energy dependence of resonant electron-molecule scattering.** *Journal of Physics B*, 1968, Vol. 1, pp. 548-558.
- [9] D.T. Birtwistle y A. Herzenberg. **Vibrational excitation of N₂ by resonance scattering of electrons.** *Journal of Physics B*, 1971, Vol. 4, pp. 53-70.

- [10] J.W. Gadzuk. **The semiclassical way to molecular dynamics at surfaces.** *Annual Review of Physical Chemistry*, 1988, Vol. 39, pp. 395-424.
- [11] J.W. Gadzuk. **Excitation mechanisms in vibrational spectroscopy of molecules on surfaces.** pp. 49-103. **Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces.** Ed. J.T. Yates, Jr., T.E. Madey. Plenum, New York, 1987.
- [12] R.E. Palmer y P.J. Rous. **Resonances in electron scattering by molecules on surfaces.** *Review of Modern Physics*, 1992, Vol. 64, pp. 383-440.
- [13] N.F. Lane. **Theory of electron-molecule collisions.** *Review of Modern Physics*, 1980, Vol. 52, pp. 29-119.
- [14] L. Sanche y M. Michaud. **Resonance-enhanced vibrational excitation in electron scattering from O₂ multilayer films.** *Physical Review Letters*, 1981, Vol. 47, pp. 1008-1011.
- [15] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Huels y L. Sanche. **Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 eV) electrons.** *Science*, 2000, Vol. 287, pp. 1658-1660.
- [16] www.isa.au.dk/networks/epic/
- [17] www.isa.au.dk/networks/eipam/
- [18] www.cost.esf.org/
- [19] www.isa.au.dk/networks/cost/
- [20] P.D. Holtom, C.J. Bennett, Y. Osamura, N.J. Mason y R.I. Kaiser. **A combined experimental and theoretical study on the formation of the amino acid glycine (NH₂CH₂COOH) and its isomer (CH₃NHCOOH) in extraterrestrial ices.** *The Astrophysical Journal*, 2000, Vol. 626, pp. 940-952.
- [21] C.J. Bennett y R.I. Kaiser. **Laboratory studies on the formation of ozone (O₃) on icy satellites and on interstellar and cometary ices.** *The Astrophysical Journal*, 2005, Vol. 635, pp. 1362-1369.

- [22] F.A. Gianturco. **Positron and positronium physics in atomic and molecular gases: challenges for the 21st century.** *Europhysics News*, 2002, Vol. 33, pp. 212-215.
- [23] C.M. Surko, G.F. Gribakin y S.J. Buckman. **Low-energy positron interactions with atoms and molecules.** *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 2005, Vol. 38, pp. R57-R126.
- [24] R. Balog, M. Stano, P. Limão-Vieira, C. König, I. Bald, N. Mason y E. Illenberger. **Low energy electron interaction with free and bound SF₅CF₃ negative ion formation from single molecules, clusters and nanofilms.** *Journal of Chemical Physics*, 2003, Vol. 119, No 19, pp. 10396-10402.
- [25] H. Hertz. **Über sehr schnelle elektrische Schwingungen.** *Annalen der Physik und Chemie*, 1887, Vol. 31, pp. 983-1000.
- [26] J.J. Thomson. **Cathode rays.** *Philosophical Magazine*, 1897, Vol. 44, pp. 293-316.
- [27] P. Lenard. **Über die lichtelektrische Wirkung.** *Annalen der Physik und Chemie*, 1902, Vol. 8, pp. 149-198.
- [28] A. Einstein. **Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.** *Annalen der Physik und Chemie*, 1905, Vol. 17, pp. 132-148.
- [29] C. Nordling, E. Sokolowski y K. Siegbahn. **Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies.** *Physical Review*, 1957, Vol. 105, pp. 1676.
- [30] C.N. Berglund y W.E. Spicer. **Photoemission studies of copper and silver. Theory.** *Physical Review*, 1964, Vol. 136, pp. 1030-1044.
- [31] C.N. Berglund y W.E. Spicer. **Photoemission studies of copper and silver. Experiment.** *Physical Review*, 1964, Vol. 136, pp. 1044-1064.
- [32] M.M. Heyns, T. Bearda, I. Cornelissen, S. De Gendt, R. Degraeve, G. Groeseneken, C. Kenens, D.M. Knotter, L.M. Loewenstein, P.W. Mertens, S. Mertens, M. Meuris, T. Nigam, M. Schaekers, I. Teerlinck, W. Vandervorst, R. Vos y K. Wolke. **Cost-effective cleaning and high-quality thin gate oxides.** *IBM Journal of Research and Development* 1999, Vol. 43, pp. 339-350.

- [33] S. Hüfner. **Photoelectron spectroscopy**. Springer-Verlag, Berlín-Heidelberg, 2003.
- [34] T.H. Maiman. **Stimulated radiation in ruby**. *Nature*, 1960, Vol. 187, pp. 493-494.
- [35] D. Lichtman y J.F. Ready. **Laser beam induced electron emission**. *Physical Review Letters*, 1963, Vol. 10, pp. 342-345.
- [36] J.F. Ready. **Mechanism of electron emission produced by a giant-pulse laser**. *Physical Review*, 1965, Vol. 137, pp. A620-A623.
- [37] E.M. Logothetis y P.L. Hartman. **Laser-induced electron emission from solids: many-photon photoelectric effects and thermionic emission**. *Physical Review*, 1969, Vol. 187, pp. 460-474.
- [38] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess y W. Steinmann. **Binding energy of image-potential states: Dependence on crystal structure and material**. *Physical Review B*, 1997, Vol. 35, pp. 971-974.
- [39] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf y G. Ertl. **Unoccupied adsorbate states of CO/Cu(111) analyzed with two-photon photoemission**. *Surface Science*, 1994, Vol. 317, pp. L1147-L1151.
- [40] A. Zewail. **Laser femtochemistry**. *Science*, 1988, Vol. 242, pp. 1645-1653.
- [41] R.W. Schoenlein, W.Z. Lin y J.G. Fujimoto. **Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals**. *Physical Review Letters*, 1987, Vol. 16, pp. 1680-1683.
- [42] J.H. Bechtel, W.L. Smith y N. Bloembergen. **Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses**. *Physical Review B*, 1977, Vol. 15, pp. 4557-4563.
- [43] U. Höfer, I.L. Shumay, Ch. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer y Th. Fauster. **Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states metal surfaces**. *Science*, 1997, Vol. 277, pp. 1480-1482.
- [44] S. Ogawa y H. Petek. **Femtosecond dynamics of hot-electron relaxation in Cu(110) and Cu(100)**. *Surface Science*, 1996, Vol. 357-358, pp. 585-594.

- [45] T. Brabec y F. Krausz. **Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics.** *Review of Modern Physics*, 2000, Vol. 72, pp. 545-591.
- [46] C. Gahl, U. Bovensiepen, C. Frischkorn y M. Wolf. **Ultrafast dynamics of electron localization and solvation in ice layers on Cu(111).** *Physical Review Letters*, 2002, Vol. 89, pp. 107402-1.
- [47] www.diamond.ac.uk
- [48] www.specs.de
- [49] H. Schmidt-Böcking, R. Dörner y J. Ullrich. **COLTRIMS. The bubble chamber technique for low energy fragmentation processes in atomic, molecular and surface physics.** *Europhysics News*, 2002, Vol. 33, pp. 207-209.
- [50] Th. Weber, H. Giessen, M. Weckenbrock, G. Urbasch, A. Staudte, L. Spielberger, O. Jagutzki, V. Mergel, M. Vollmer y R. Dörner. **Correlated Electron Emission in Multiphoton Double Ionization.** *Nature*, 2000, Vol. 405, pp. 658-661.
- [51] F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, Th. Weber, K. Kreidi, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke y R. Dörner. **Single photon-induced symmetry breaking of H₂ dissociation.** *Science*, 2007, Vol. 315, pp. 629-633.
- [52] M. Hattab, T. Jalowy, A. Czasch, Th. Weber, T. Jahnke, S. Schössler, L. Ph. Schmidt, O. Jagutzki, R. Dörner y H. Schmidt-Böcking. **A 2 π spectrometer for electron-electron coincidence studies on surfaces.** *Review of Scientific Instruments*. 2004, Vol. 75, pp. 2373-2378.
- [53] Mirko Hattab. **Koinzidenz-Spektroskopie an Oberflächen: Zwei-Elektronen-Photoemission von Cu(111).** Dissertation, Institut für Kernphysik, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt 2004.
- [54] D. W. Lynch y C. G. Olson. **Photoemission studies of high-temperature superconductors.** Cambridge University Press, Cambridge, 1999.

- [55] A. González Ureña. **Molecular beams research in the Chemistry Department of the Complutense University: progress over a decade.** *Anales de Química*, 1993, Vol. 89, pp. 562-578.
- [56] L. Bañares, S. Skowronek y A. González Ureña. **Laser-induced charge transfer under crossed-beam conditions: applications to the $Na + I_2 \rightarrow Na^+ + I_2^-$ system.** *Laser Chemistry*, 1993, Vol. 12, pp. 33.
- [57] J. Castaño, B. Heeg, B. Bescós, V. Zapata y A. González Ureña. **Vibrational enhancement on beam-surface ionization processes.** *Faraday Discussions*, 1993, Vol. 96, pp. 227-233.
- [58] J. Castaño y A. González Ureña. **Laser-induced negative ionization: the $SF_6 + Ba$ surface reaction.** *Laser Chemistry*, 1993, Vol. 14, pp. 201-206.
- [59] J. Castaño, V. Zapata, G. Makarov y A. González Ureña. **TEA- CO_2 -Laser induced $SF_6 + Ba$ beam-surface ionization.** *Journal of the Chinese Chemical Society*, 1995, Vol. 42, pp. 393-398.
- [60] V.M. Geskin, R. Lazzaroni, M. Mertens, R. Jérôme y J.L. Brédas. **Acrylonitrile on Cu(100): a density functional theoretical study of adsorption and electrochemical grafting.** *Journal of Chemical Physics*, 1996, Vol. 105, pp. 3278-3289.
- [61] R.L. Hudson y M.H. Moore. **Reactions of nitriles in ices relevant to Titan, comets, and the interstellar medium: formation of cyanate ion, ketenimines, and isonitriles.** *Icarus*, 2004, Vol. 172, pp. 466-478.
- [62] M. Khlifi, M. Nollet, P. Paillous, P. Bruston, F. Raulin, Y. Bnilan y R.K. Khanna. **Absolute intensities of the infrared bands of gaseous acrylonitrile.** *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1999, Vol. 194, pp. 206-210.
- [63] F. Reinert and S. Hüfner. **Photoemission spectroscopy: From early days to recent applications.** *New Journal of Physics*, 2005, Vol. 7, 97.
- [64] N.V. Smith. **Image states, surface states and inverse photoemission.** *Physica Scripta*, 1987, Vol. T17, pp. 214-220.

- [65] W. Schattke y M.A. Van Hove (Editores). **Solid state photoemission and related methods**. Ver Capítulo 8: T. Fauster. Time-resolved two-photon photoemission. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [66] S. Díaz-Tendero, M. Alcamí y F. Martín. **Density functional theory study of the structure and vibrational modes of acrylonitrile adsorbed on Cu(100)**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, Vol. 15, pp. 1288-1295.
- [67] M. Robledo y S. Díaz-Tendero. **Exploring the adsorption and the potential energy surface of acrylonitrile on Cu(100) and Cu(100) coated with NaCl layers**. *Journal Physical Chemistry*, 2015, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01829.
- [68] J. P. Gauyacq. **Associative detachment in collisions between negative halogen ions and hydrogen atoms**. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1982, Vol. 15, pp. 2721-2739.
- [69] J. P. Gauyacq y A. Herzenberg. **The attachment of very slow electrons to polyatomic molecules**. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1984, Vol. 17, pp. 1515-1171.
- [70] J. P. Gauyacq. **Model study of vibrational excitation in electron-polyatomic molecule collisions**. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 1990, Vol. 23, pp. 3041.
- [71] V. Djamo, D. Teillet-Billy y J. P. Gauyacq. **Low-energy electron scattering by N₂ molecules physisorbed on Ag: study of the resonant vibrational excitation process**. *Physical Review B*, 1995, Vol. 51, pp. 5418.
- [72] D.C. Marinica, D. Teillet-Billy y J.P. Gauyacq. **Resonant electron scattering by molecules adsorbed on rare-gas films: N₂ vibrational excitation via the N₂⁻(²Π_g)**. *Physical Review B*, 2001, Vol. 64, pp. 085408.
- [73] E. Fermi. **Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali**. *Nuovo Cimento* 1934, Vol. 11, pp. 157.
- [74] Y. N. Demkov. **Detachment of electrons in slow collisions between negative ions and atoms**. *Soviet Physics-JETP*, 1964, Vol. 19, pp. 762.

- [75] G. Korzeniewski, T. Maniv y H. Metiu. **The interaction between an oscillating dipole and a metal surface described by a jellium model and the random phase approximation.** *Chemical Physics Letters*, 1980, Vol. 73, pp. 212-217.
- [76] K.L. Sebastian. **The selection rule in electron energy loss spectroscopy of adsorbed molecules.** *Journal of Physics C*, 1980, Vol. 13, pp. L115-L117.
- [77] J.W. Gadzuk. **Shape resonances, overtones, and electron energy loss spectroscopy of gas phase and physisorbed diatomic molecules.** *Journal Chemical Physics*, 1983, Vol. 79, pp. 3982-3987.
- [78] A. Goldmann y R. Matzdorf. **Surface states on metals.** pp 51-63 **Surface science. Principles and current applications.** Ed. R.J. MacDonald, E.C. Taglauer y K.R. Wandelt. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [79] P.M. Echenique y J.B. Pendry. **Theory of image states at metal surfaces.** *Progress in Surface Science*, 1990, Vol. 32, pp. 111.
- [80] A.V. Lugovskoy y I. Bray. **Laser quanta absorption in electron collisions with phonons.** *Physical Review B*, 1999, Vol. 60, pp. 3279.
- [81] T. Gasmi, H.A. Zeaiter, G. Miñana y A. González Ureña. **Plasma-based nitrogen tail pulse shutter for CO₂-TEA lidar dial systems.** *Applied Physics B*, 2000, Vol. 71, pp. 169-175.
- [82] J. Castaño, V. Zapata, G. Makarov y A. González Ureña. **SF₆+Ba beam-surface ionization induced by infrared radiation.** *Journal of Physical Chemistry*, 1995, Vol. 99, pp. 13659-13663.
- [83] M. Aeschlimann, C.A. Schmittenmaer, H.E. Elsayed-Ali, R.J.D. Miller, J. Cao, Y. Gao y D.A. Mantell. **Observation of surface enhanced multiphoton photoemission from metal surfaces in the short pulse limit.** *Journal of Chemical Physics*, 1995, Vol. 102, No. 21, pp. 8606-8613.
- [84] T.A. Delchar. **Vacuum physics and techniques.** Chapman & Hall, London 1993.
- [85] J.O. Cáceres, J. Tornero y A. González Ureña. **Advances in laser surface charge-transfer reactions,** *Recent Research Developments*

in Chemical Physics I, 55-66 (Transworld Scientific, Kerala, 2000)
ISBN:81-86846-92-1.

- [86] W. Stocker y K.H. Rieder. **A simple bearing for horizontal rotation of heavy equipment in UHV.** *Journal of Vacuum Science Technology*, 1984, Vol. A2, 1606.
- [87] W.R. Miller Jr y N.N. Axelrod. *Review Scientific Instruments*, 1966, Vol. 37, pp. 1096.
- [88] H. Ibach, Editor **Electron spectroscopy for surface analysis.** Springer-Verlag, New York 1977.
- [89] R.H. Fowler. **The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures.** *Physical Review*, 1931, Vol. 38, pp. 45-56. L.A. Dubridge. **Theory of the electron distribution of photoelectrons.** *Physical Review*, 1933, Vol. 43, pp. 727-741.
- [90] J.F. Ready. **Effects of high power laser radiation.** Academic Press, New York, 1971.
- [91] D. Burguess Jr., P. C. Stair y E. Weitz. **Calculations of the surface temperature rise and desorption temperature in laser-induced thermal desorption.** *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1986, Vol. 4, No. 3 pp. 1362-1366.
- [92] **Handbook of Chemistry and Physics 74th ed.** CRC Press, Boca Raton, 1993-1994.
- [93] R. Jordan, D. Cole, J.G. Lunney, K. Mackay y D. Givord. **Pulsed laser ablation of copper.** *Applied Surface Science*, 1995, Vol. 86, pp. 24-28.
- [94] Gy. Farkas y Cs. Tóth. **Energy spectrum of photoelectrons produced by picosecond laser-induced surface multiphoton photoeffect.** *Physical Review A*, 1990, Vol. 41, No. 7, pp. 4123-4126.
- [95] J.O. Cáceres, J. Tornero y A. González Ureña. **Laser catalysis of acrylonitrile on copper surfaces.** *Chemical Physics Letters*, 2000, Vol. 321, pp. 349-355.

- [96] J.O. Cáceres, J. Tornero y A. González Ureña. **Experimental evidence of vibrational selectivity in surface charge-transfer reactions.** *Surface Science*, 2001, Vol. 482-485, pp. 562-567.
- [97] J. Tornero, H.H. Telle, G. García y A. González Ureña. **Vibrational excitation of adsorbed molecules by photoelectrons of very low energy: acrylonitrile on Cu(100).** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 8475.
- [98] B. H. Loo y T. Kato. **The bonding of acrylonitrile molecules to copper surfaces.** *Surface Science*, 1993, Vol. 284, pp. 167-174.
- [99] B. Göötz, O. Kröhl y P. Swiderek. **High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of molecular multilayer film growth and properties.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2001, Vol. 114-116, pp. 569-574.
- [100] P.O. Gartland, S. Berge y B.J. Slagsvold. **Photoelectric work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111) and (112) faces.** *Physical Review Letters*, 1972, Vol. 28, pp. 738-739.
- [101] J. Tornero, **Emisión electrónica de metales inducida por irradiación láser.** Trabajo de Investigación-DEA, presentado en el Departamento de Física de Materiales de la UCM. Mayo, 2005.
- [102] M. Heni y E. Illenberger. **Electron attachment by saturated nitriles, acrylonitrile (C_2H_3CN), and benzonitrile (C_6H_5CN).** *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, Vol. 73, pp. 127-144.
- [103] V.F. Petrenko y R.W. Whitworth. **Physics of Ice.** Oxford University Press, Oxford, England, 1999.
- [104] F. Halverson, R.F. Stamm y J.J. Whalen. **Vibrational spectrum and thermodynamic functions of acrylonitrile.** *The Journal of Chemical Physics*, 1948, Vol. 16, pp. 808-816.
- [105] T.F. O'Malley **Theory of dissociative attachment.** *Physical Review*, 1966, Vol. 150, pp. 14-29.
- [106] L.G. Christophorou y J.A. Stockdale. **Dissociative electron attachment to molecules.** *Journal of Chemical Physics*, 1965, Vol. 48, pp. 1956-1960.

- [107] S. Tsuda, A. Yokohata y T. Umaba. **Measurements of negative ions formed by electron impact: negative ion mass-spectra and ionization efficiency curves of negative-ions of M/e 25, 26, 27, 38, 39, 40 and from acrylonitrile.** *Bulletin Chemical Society Japan*, 1973, Vol. 46, pp. 2273.
- [108] X. Crispin, C. Bureau, V.M. Geskin. R. Lazzaroni, W.R. Salaneck y J.L. Brédas. **Chemisorption of acrylonitrile on the Cu(100) surface: a local density functional study.** *Journal of Chemical Physics*, 1999, Vol. 111, pp. 3237-3251.
- [109] **NIST/EPA Gas-phase infrared data base.**, No 69, junio 2005.
- [110] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov y M. Katayama. **Surface Science. An Introduction.** Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [111] J. Hölzl y F.K. Schulte. **Solid state physics. Springer tracts in modern physics.** Vol. 85 Work function of metals, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [112] L.A. DuBridge. **Theory of energy distribution of photoelectrons.** *Physical Review*. 1933, Vol. 43, pp. 727-741.
- [113] D.H. Dowell, F.K. King, R.E. Kirby y J.F. Schmerge. **In situ cleaning of metal cathodes using a hydrogen ion beam.** *Physical Review Special Topics: Accelerators and Beams*, 2006, Vol. 9, pp. 63502.
- [114] P. Monchicourt, M. Raynaud, H. Saringar y J. Kupersztych. **Resonant electron emission of silver spheroids induced by laser surface plasmon excitation.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, Vol. 9, pp. 5765–5775.
- [115] A. Samokhvalov, J. Garguilo, W.-C. Yang, G. S. Edwards, R. J. Nemanich y J. D. Simon. **Photoionization threshold of eumelanosomes determined using UV free electron laser-photoelectron emission microscopy.** *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, Vol. 108, pp. 16334-16338.
- [116] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, **Solid state physics.** Saunders College Publishing, New York, 1976.
- [117] G.A. Burdick. **Energy band structure of copper.** *Physical Review*, 1963, Vol. 138, pp. 138-150.

- [118] S.S. Mann, B.D. Todd, J.T. Stuckless, T. Seto y D.A. King. **Pulsed laser surface heating: nanosecond time-scale temperature measurements.** *Chemical Physics Letters*, 1991, Vol. 183, pp. 529-533.
- [119] Li Wang, S. Chen, L. Liu, D. Qi, X. Gao y A. T. S. Weeb. **Thickness-dependent energy level alignment of rubrene adsorbed on Au(111).** *Applied Physics Letters*, 2007, Vol. 90, pp. 132121.
- [120] D.P. Woodruff, W.A. Royer y N.V. Smith. **Empty surface states, image states and band edge on Au(111).** *Physical Review B*, 1986, Vol. 34, pp. 764-767.
- [121] C.D. Lindstrom, D. Quinn y X.-Y. Zhu. **Using image resonances to probe molecular conduction at the n-heptane/Au(111) interface.** *Journal of Physical Chemistry*, 2005, Vol. 122, pp. 124714.
- [122] J.M. Heras y L. Viscido. **Work function changes upon water contamination of metal surfaces.** *Applied Surface Science*, 1980, Vol. 4, pp. 238.
- [123] S. Schnur y A. Groß. **Challenges in the first-principles description of reactions in electrocatalysis.** *Catalysis Today*, 2001, Vol. 165, pp. 129.
- [124] H. Lüth. **Surface and interfaces of solid materials.** Springer, Berlin, 1998.
- [125] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess y W. Steinmann. **Two photon photoemission via image-potential states.** *Physical Review Letters*, 1985, Vol. 55, pp. 300.
- [126] S. Pawlik, R. Burgermeister, M. Bauer y M. Aeschlimann. **Direct transition in the system Ag(111) studied by one- and two-photon photoemission.** *Surface Science*, 1998, Vol. 402-404, pp. 556.
- [127] D. Velik, E. Knoesel y M. Wolf. **Observation of a direct transition in the sp-band of Cu(111).** *Surface Science*, 1999, Vol. 424, pp. 1.
- [128] H. Eckardt, K. Fritsche y J. Noffke. **Self-consistent relativistic band structure of the noble metals.** *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1984, Vol. 14, pp. 97-112.

- [129] S.K. Shinha. **Lattice dynamics of copper.** *Physical Review*, 1966, Vol. 143, pp. 422-433.
- [130] A.S. Kheifets, D.R. Lun y S.Y. Savrasov. **Full-potential linear-muffin-tin-orbital calculation of electron momentum densities of solids.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, Vol. 11, pp. 6779.
- [131] M. Vos, A.S. Kheifets, C. Bowles, C. Chen, E. Weigold y F. Aryasetiawan. **Electronic structure of copper studied by electron momentum spectroscopy.** *Physical Review B*, 2004, Vol. 70, pp. 205111.
- [132] T. Wegehaupt, D. Rieger y W. Steinmann. **Observation of empty bulk states on Cu(100) by two-photon photoemission.** *Physical Review B*, 1988, Vol. 37, pp. 10086-10089.
- [133] F.J. Himpsel y J.E. Ortega. **Electronic structure of Cu(100), Ag(100), Au(100) and Cu₃Au(100) from inverse photoemission.** *Physical Review B*, 1992, Vol. 46, pp. 9719-9723.
- [134] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel y D. Velic. **Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111).** *Physical Review B*, 1999, Vol. 59, pp. 5926-5935.
- [135] A. Marini. **Optical and electronic properties of copper and silver: from Density Functional Theory to Many Body Effects.** *PhD Thesis*, Università degli Studi di Roma Tor Vergata, 2001.
- [136] C.A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H.E. Elsayed-Ali y R.J.D. Miller. **Time-resolved two-photon photoemission from Cu(100): energy dependence for electron relaxation** *Physical Review B*, 1994, Vol. 50, pp. 8957-9860.
- [137] S. Ogawa y H. Petek. **Two-photon photoemission spectroscopy at clean and oxidized Cu(110) and Cu(100) surfaces.** *Surface Science*, 1996, Vol. 363, pp. 313-320.
- [138] S. Kevan. **Observation of a new surface state on Cu(001).** *Physical Review B*, 1983, Vol. 28, pp. 2268-2270.

- [139] C. Baldacchini, L. Chiodo, F. Allegretti, C. Mariani, M.G. Betti, P. Monachesi y R. Del Sole. **Cu(100) surface: high-resolution experimental and theoretical band mapping.** *Physical Review B*, 2003, Vol. 68, pp. 195109-1-6.
- [140] D. Sekiba y F. Komori. **Investigation of the surface bands along the \bar{X} - \bar{M} line of the Cu(100) surface.** *Physical Review B*, 2007, Vol. 75, pp. 165410-1-7.
- [141] A. González Ureña y J. Tornero. Resultados no publicados.
- [142] F. Motte-Tollet, D. Messina y M.-J. Hubin-Franskin. **Electronic and vibrational excitation of acrylonitrile by low and intermediate energy electrons.** *Journal of Chemical Physics*, 1995, Vol. 103, pp. 80-89.
- [143] J. Kubota, J. Kondo, K. Domen y C. Hirose. **An IRAS study of adsorbed acrylonitrile on Cu(110) surface.** *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1993, Vol. 64-65, pp. 137-144.
- [144] W. Domcke. **Theory of resonance and threshold effects in electron-molecule collisions: the projection-operator approach.** *Physics Reports*, 1991, Vol. 208, pp. 97.
- [145] M. Cizek, J. Horacek, W. Domcke. **Associative detachment, dissociative attachment, and vibrational excitation of HCl by low-energy electrons.** *Physical Review A*, 1991, Vol. 60, pp. 2873.
- [146] M. Cizek, J. Horacek, A-Ch. Sergenton, D.B. Popovic, M. Allan, W. Domcke, T. Leininger y F.X. Gadea. **Inelastic low-energy electron collisions with the HBr and DBr molecules: Experiment and theory.** *Physical Review A*, 2001, Vol. 63, pp. 062710.
- [147] J. Horacek, W. Domcke, H. Nakamura. **Electron attachment and vibrational excitation in hydrogen iodide: Calculation based on the nonlocal resonance model.** *Zeitschrift für Physik D*, 1997, Vol. 42, pp. 181.
- [148] M. Cizek, J. Horacek, M. Allan, I.L. Fabrikant, W. Domcke. **Vibrational excitation of hydrogen fluoride by low-energy electrons: Theory and experiment.** *Journal of Physics B*, 2003, Vol. 36, pp. 2837.

- [149] J. Horacek, M. Cizek, P. Kolorenc, W. Domcke, H. Nakamura. **Isotope effects in vibrational excitation and dissociative electron attachment.** *European Physiccal Journal D*, 2005, Vol. 35, pp. 225.
- [150] X. Shi, T.M. Stephen, P.D. Button. **Temporary negative ions and vibrational excitation in CH₃Cl and CD₃Cl.** *Journal of Chemical Physics*, 1992, Vol. 96, pp. 4037.
- [151] I.I. Fabrikant. **Dissociative electron attachment on surfaces and in bulk media.** *Physical Review A*, 2007, Vol. 76, pp. 012902.
- [152] N. Lorente, M. Persson. **Theory of single molecule vibrational spectroscopy and microscopy.** *Physical Review Letter*, 2000, Vol. 85, pp. 2997.
- [153] A. González Ureña, H.H. Telle y J. Tornero. **Vibrational excitation of adsorbed molecules by low-energy photon-emitted electrons: A dynamical model.** *Journal Molecular Structure* 2013, Vol. 1031, pp. 61-69.
- [154] A. Beswick y J. Jortner. **Intramolecular dynamics of Van Der Waals molecules.** *Advances in Chemical Physics*, 2007, Vol. 47, pp. 363-506.
- [155] **Molecular reaction dynamics.** R.D. Levine, Cambridge University Press, Cambridge, 2005, sección 3.2.5.
- [156] D. Menzel y R. Gomer. **Desorption from metal by low-energy electrons.** *Journal of Chemical Physics*. 1964, Vol. 41, pp. 3311.
- [157] X. Crispin, R. Lazzaroni, A. Crispin, V.M. Geskin, J.L. Brédas y W.R. Salaneck. **Understanding the initial stages of polymer grafting on metals. A photoelectron spectroscopy study.** *Journal of Electronic Spectroscopy and Related Phenomena*, 2001, Vol. 121, pp. 57.
- [158] J.L. Pascual, M. Lorente, Z. Song, H. Conrad y H.-P.Rust. **Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry.** *Nature*, 2003, Vol. 423, pp. 525.
- [159] B. Diawara, L. Joubert, D. Costa, P. Marcus y C. Adamo. **Ammonia on Ni(111) surface studied by first principles: Bonding, multilayers structure and comparison with experimental IR and XPS data.** *Surface Science*, 2009, Vol. 603, pp. 3025.

- [160] D. Straub y F.J. Himpsel. **Spectroscopy of image-potential states with inverse photoemission.** *Physical Review B*, 1986, Vol. 33, pp. 2256.
- [161] E.V. Chulkov, M. Machado y V.M. Silkin. **Inverse lifetime of the surface and image states on Au(111).** *Vacuum*, 2001, Vol. 61, pp. 95-100.
- [162] P. Kowalczyk, W. Kozłowski, W. Olejniczak y P.K. Datta. **STS investigations of temperature dependence of Au(111) surface state energy position.** *Surface Science*, 2006, Vol. 600, pp. 1604-1607.
- [163] J. Cao, Y. Gao, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller y D. A. Mantell. **Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics in single-crystal Au(111) films.** *Physical Review B*, 1998, Vol. 58, pp. 10948-10952.
- [164] D.S. Olander y R.A. Rice. **Preparation of amorphous solid water.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1972, Vol. 69, pp. 98-100.
- [165] T. Loerting y N. Giovambattista. **Amorphous ices: experiments and numerical simulations.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, Vol. 18, pp. R919-977.
- [166] C. Makochekanwa, R. Kajita, H. Kato, M. Kitajima, H. Cho, M. Kimura, H. Tanaka. **Individual fundamental mode dependence of H₂O vibrational excitation in the 6–8 eV resonance region by electron impact.** *Journal of Physical Chemistry*, 2005, Vol. 122, pp. 014314-1-8.
- [167] K. Morgenstern y K.-H. Rieder. **Formation of the cyclic ice hexamer via excitation of vibrational molecular modes by the scanning tunneling microscope.** *Journal of Chemical Physics*, 2002, Vol. 116, pp. 5746–5752.
- [168] G. Pirug y H.P. Bonzel. **UHV simulation of the electrochemical double layer: adsorption of HClO₄/H₂O on Au(111).** *Surface Science*, 1998, Vol. 405, pp. 87–103.
- [169] S. Meng, E.G. Wang y S. Gao. **Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies.** *Physical Review B*, 2004, Vol. 69, pp. 195404.

- [170] A.H. Narten, C.G. Venkatesh y S.A. Rice. **Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77K.** *Journal of Chemical Physics*, 1976, Vol. 64, pp. 1106-1121.
- [171] E.H.G. Backus, M.L. Grecea, A.W. Kleyn y M. Bonn. **Surface Crystallization of Amorphous Solid Water.** *Physical Review Letters*, 2004, Vol. 92, pp. 236101.
- [172] B.J. Hinch y L.H. Dubois. **Stable and metastable phases of water adsorbed on Cu(111).** *Journal of Chemical Physics*, 1992, Vol. 96, pp. 32262.
- [173] D.S. Eisenberg y W. Kauzmann. **The structure and properties of water.** Oxford University Press, London, 1969.
- [174] J.G. Chen, P. Basu, L. Ng y J.T. Yates. **A comparative study of the reactivities of H₂O, CH₃OH and CH₃OCH₃ toward Al(111).** *Surface Science*, 1988, Vol. 194(3), pp. 397-418.
- [175] R.S. Smith y B.D. Kay. **The existence os supercooled liquid water at 150K.** *Nature*, 1998, Vol. 398, pp. 788-791.
- [176] S. Haq, J. Harnett y A. Hodgson. **Growth of thin crystalline ice films on Pt(111).** *Surface Science*, 2002, Vol. 505, pp. 171.
- [177] D. Chakarov y B. Kasemo. **Photoinduced crystallization of amorphous ice films on graphite.** *Physical Review Letters*, 1998, Vol. 81, pp. 5181.

ANEXO

Publicaciones que (en parte) han dado origen a esta tesis:

J.O. Cáceres, J. Tornero y A. González Ureña. **Laser catalysis of acrylonitrile on copper surfaces** *Chemical Physics Letters*, 321 (2000) 349.

J.O. Cáceres, J. Tornero y A. González Ureña. **Advances in laser surface charge-transfer reactions** *Recent Research Developments in Chemical Physics* 1 (2000) 55 (Transworld Scientific, Kerala) ISBN:81-86846-92-1.

J.O. Cáceres, J. Tornero y A. González Ureña. **Experimental evidence of vibrational selectivity in surface charge-transfer reactions** *Surface Science*, 482-485 (2001) 562.

J. Tornero, H.H. Telle, G. García y A. González Ureña. **Vibrational excitation of adsorbed molecules by photoelectrons of very low energy: acrylonitrile on Cu(100)** *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011) 8475.

A. González Ureña, H.H. Telle y J. Tornero. **Vibrational excitation of adsorbed molecules by low-energy photon-emitted electrons: A dynamical model** *Journal of Molecular Structure*, 1031 (2013) 61-69.